



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> C07C 209/34, 249/10, 209/26, 211/03, 251/38, 291/02, 49/04, 251/08, C08F 8/30, C10L 1/22, 1/18, C10M 133/52, 129/86, 149/12, 145/18	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/03946</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 6. Februar 1997 (06.02.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/02928 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 4. Juli 1996 (04.07.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 25 938.6      17. Juli 1995 (17.07.95)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> KROPP, Rudolf [DE/DE]; Sprottau Strasse 2, D-67117 Limburgerhof (DE). SIEGEL, Wolfgang [DE/DE]; Goethestrasse 34b, D-67117 Limburg- erhof (DE). BREITSCHIEDL, Boris [DE/DE]; Trifelsring 61a, D-67117 Limburgerhof (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE). SCHWAHN, Harald [DE/DE]; Schloss-Strasse 68, D-69168 Wiesloch (DE). REIF, Wolfgang [DE/DE]; Ernst-Ludwig- Kirchner-Strasse 2, D-67227 Frankenthal (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PRODUCING ORGANIC NITROGEN COMPOUNDS, SPECIAL ORGANIC NITROGEN COMPOUNDS AND MIXTURES OF SUCH COMPOUNDS AND THEIR USE AS FUEL AND LUBRICANT ADDITIVES  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORGANISCHEN STICKSTOFFVERBINDUNGEN, SPEZIELLE OR- GANISCHE STICKSTOFFVERBINDUNGEN UND MISCHUNGEN AUS SOLCHEN VERBINDUNGEN SOWIE DEREN VERWENDUNG ALS KRAFT- UND SCHMIERSTOFFADDITIVE  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to the production of organic nitrogen compounds, especially aminoalkanes, alkyloximes, alkylnitrons or mixtures thereof having only one nitrogen-functional grouping and no alcoholic hydroxyl groups in the molecule, from nitro group-containing reaction products of polymers of C <sub>2</sub> to C <sub>6</sub> olefines with a mean degree of polymerisation P = 5 to 100 with nitrogen oxides, mixtures of nitrogen oxides and oxygen by the hydration of said reaction products. The invention also relates to certain mixtures of such aminoalkanes, alkyloximes and/or alkylnitrons and such individual compounds themselves. The products specified are suitable as fuel and lubricant additives.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die Erfindung betrifft die Herstellung von organischen Stickstoffverbindungen, insbesondere von Aminoalkanen, Alkyloximen, Alkylnitronen oder Mischungen hieraus, welche nur eine stickstofffunktionelle Gruppierung und keine alkoholischen Hydroxylgruppen im Molekül tragen, aus Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten von Polymerisaten von C <sub>2</sub> - bis C <sub>6</sub> -Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff durch Hydrierung dieser Umsetzungsprodukte. Weiterhin sind Gegenstand der Erfindung bestimmte Mischungen aus solchen Aminoalkanen, Alkyloximen und/oder Alkylnitronen sowie derartige Einzelverbindungen selbst. Die bezeichneten Produkte eignen sich als Kraft- und Schmierstoffadditive.		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von organischen Stickstoffverbindungen, spezielle organische Stickstoffverbindungen und Mischungen aus solchen Verbindungen sowie deren Verwendung als Kraft- und  
5 Schmierstoffadditive

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung  
10 von organischen Stickstoffverbindungen, insbesondere von Aminoalkanen, Alkyloximen, Alkylnitronen oder Mischungen hieraus, aus Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten von Olefinpolymerisaten mit Stickoxiden. Weiterhin betrifft die Erfindung spezielle organische Stickstoffverbindungen und Mischungen aus solchen  
15 Verbindungen sowie deren Verwendung als Kraft- und Schmierstoffadditive und diese Verbindungen bzw. Mischungen enthaltende Kraftstoffe für Ottomotoren und Schmierstoffe.

Vergaser und Einlaßsystem von Ottomotoren, aber auch Einspritz-  
20 systeme für die Kraftstoffdosierung in Otto- und Dieselmotoren, werden durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

25 Die Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch fetter, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer  
30 werden und der Benzinverbrauch steigt.

Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen verwendet werden (M. Rossenbeck in Katalysatoren,  
35 Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 233 f., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1978).

Je nach Wirkungsweise, aber auch nach dem bevorzugten Wirkort solcher Detergents-Additive unterscheidet man heute zwei Genera-  
40 tionen derartiger Hilfsmittel.

Die erste Additiv-Generation konnte nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaugsystem verhindern, nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen wieder entfernen, wohingegen die Additive der zwei-  
45 ten Generation beides bewirken können ("keep-clean-" und "clean-up-Effekt") und zwar aufgrund ihrer hervorragenden Thermo-

stabilität, insbesondere auch an Zonen höherer Temperaturen, nämlich an den Einlaßventilen.

Das molekulare Bauprinzip von Kraftstoff-Detergentien kann ver-  
5 allgemeinernd angegeben werden als Verknüpfung polarer Strukturen mit meist höhermolekularen, unpolaren oder lipophilen Resten.

Vertreter der zweiten Additiv-Generation sind oft Produkte auf der Basis von Polyisobutenen im unpolaren Molekülteil. Hier wie-  
10 der sind Additive von Polyisobutylamin-Typ besonders hervorzuheben.

Umsetzungsprodukte von höheren Olefinen wie Polyisobutenen oder Oligopropenen mit Stickoxiden und deren Verwendung als Additive  
15 für Mineralölprodukte sind aus den deutschen Patentanmeldungen P 44 25 834.8 (1) und P 44 25 835.6 (2) bekannt. Dort werden teilweise auch aus solchen Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten ableitbare Aminoalkane und Wege zu deren Herstellung beschrieben.

20

In der US-A 3 681 463 (3) werden die Herstellung öllöslicher Aminoalkylalkohole auf Basis von Polypropen und Polybuten mit überwiegend nicht  $\alpha$ -ständigen Doppelbindungen durch Nitrierung der zugrunde liegenden Olefine mit Stickstofftetroxid zu den entspre-  
25 chenden Nitronitrateestern und die Reduktion dieser Nitronitratester mit Wasserstoff in Gegenwart eines metallischen Hydrierungskatalysators beschrieben. Die so erhaltenen Aminoalkylalkohole eignen sich als Additive für Mineralölprodukte.

30 Aus der FR-A 2 687 159 (4) ist bekannt, daß man durch Umsetzung von Polybutenen mit wäßriger Salpetersäure und anschließende Behandlung mit Basen unter Ausbildung von Polybutenderivaten mit reaktiven Carbonylgruppen und weitere Umsetzung dieser Polybutenderivate mit Aminen und anschließende Hydrierung stickstoffhal-  
35 tige Polybutene erhalten kann, die sich als Kraft- oder Schmierstoffadditive eignen.

Die Wirkung der aus dem Stand der Technik bekannten stickstoffhaltigen Polyolefinderivate als Additive für Mineralölprodukte  
40 ist noch verbesserungsbedürftig. Daher lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Kraft- und Schmierstoffadditive mit verbesserter Wirkung bereitzustellen. Dabei sollten solche Additive außerdem durch einfache und wirtschaftliche Verfahren in guten Ausbeuten und hohen Reinheiten herstellbar sein.

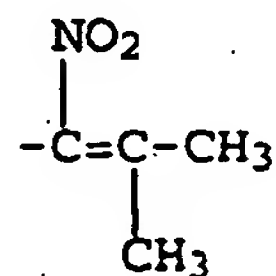
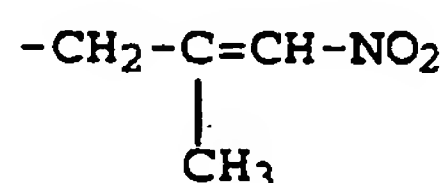
45

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von organischen Stickstoffverbindungen, insbesondere von Aminoalkanen, Alkyloximen, Alkylnitronen oder Mischungen hieraus, welche nur eine stickstofffunktionelle Gruppierung und keine alkoholischen Hydroxylgruppen im Molekül tragen, aus Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten von Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukte direkt im Anschluß an ihre Bildung aus den Olefinpolymerisaten und den Stickoxiden hydriert.

Die genannten Aminoalkane, Alkyloxime und/oder Alkylnitrone können jedoch nicht nur durch direkte Hydrierung der Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukte hergestellt werden. Im Sinne der vorliegenden Erfindung kann man auch derart vorgehen, daß man die Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukte im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene umwandelt und dieser danach hydriert, wobei resultierende Aminoalkane immer in Form von Mischungen von Verbindungen mit unterschiedlicher Anzahl von C-Atomen anfallen.

Typische Strukturelemente für derartige Nitrogruppen enthaltende Alkene sind die folgenden:

25



30

welche beispielsweise ursprünglich aus einem Polyisobuten mit endständiger Doppelbindung (links) oder aus einem Polyisobuten mit β-ständiger Doppelbindung (rechts) entstanden sind. Auch Hydroxylgruppen enthaltende Verbindungen können Nebenprodukte solcher vorgeschobenen Eliminierungsreaktionen sein. In der Regel liegt als Produkt der Eliminierungsreaktion eine Mischung verschiedener Species vor, in der Verbindungen mit dem linken obigen Strukturelement die Hauptkomponente bilden und Verbindungen mit dem rechten obigen Strukturelement nur in geringen Mengen oder gar nicht vorkommen.

Derartige Eliminierungsreaktionen werden unter den hierfür üblichen Bedingungen durchgeführt. Als Basen setzt man beispielsweise Alkalimetallhydroxide wie NaOH oder KOH, Alkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Natriumisopropylat oder Kalium-tert.-butylat oder insbesondere Alkalimetallcarbonate oder

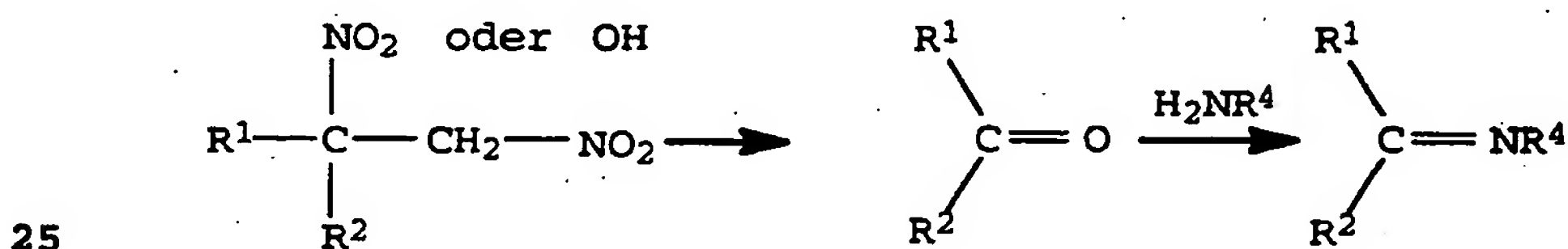


-hydrogencarbonate wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat ein. Weiterhin eignen sich unter speziellen Bedingungen hier auch Ammoniak, Amine allgemein, Alkalimetallfluoride oder heterogene Basensysteme wie basische Ionentauscher als Basen für die Eliminierungsreaktionen.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man die Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukte vor der Hydrierung in Verbindungen mit reaktiven Carbonylgruppen überführen und diese mit Ammoniak oder primären Aminen zu Iminen umsetzen. Hierbei kann die Zwischenstufe der reaktiven Carbonylverbindung isoliert oder gleich in situ mit der  $\text{NH}_2$ -Gruppe des zugesetzten Amins zum entsprechenden Imin umgesetzt werden. Dabei können die resultierenden organischen Stickstoffverbindungen, herrührend von den eingesetzten primären Aminen, auch mehrere stickstofffunktionelle Gruppen und alkoholische Hydroxylgruppen im Molekül tragen.

Eine typische derartige Reaktionsfolge kann folgendermaßen dargestellt werden:

20



25

Als primäre Amine für diese Iminbildung eignen sich beispielsweise  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylamine oder  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkenylamine, bei denen die Alk(en)ylreste durch nicht benachbarte Sauerstoffatome oder durch  $\text{NR}^2$ -Gruppen, wobei  $\text{R}^2$  für Wasserstoff oder für  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_3$ -Alkyl steht, unterbrochen sein oder Hydroxylgruppen tragen können,  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_8$ -Cycloalkylamine,  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Aralkylamine, gegebenenfalls substituierte  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{14}$ -Arylamine, Diamine oder Polyamine der allgemeinen Formel  $\text{H}_2\text{N}(\text{A}-\text{NR}^7)_m-\text{R}^8$ , Alkanolamine der allgemeinen Formel  $\text{H}_2\text{N}-\text{A}-\text{OH}$ , Etheramine, Oligo- und Polyetheramine der allgemeinen Formel  $\text{H}_2\text{N}(\text{A}-\text{O})_m-\text{R}^7$  oder Oligo- und Polyetheralkanolamine der allgemeinen Formel  $\text{H}_2\text{N}(\text{A}-\text{O})_m-\text{A}-\text{OH}$ , in denen A für  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylen,  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Cycloalkylen oder Phenylen,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl und m für eine Zahl von 1 bis 8 stehen. Typische Einzelbeispiele für solche primären Amine sind Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, tert.-Butylamin, 2-Ethylhexylamin, Stearylamin, Oleylamin, Allylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Anilin, Toluidine, 1,2-Diethylendiamin, 1,3-Dipropylendiamin, 3-(N,N-Dimethylamino)propylamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentin, Ethanolamin und Hexamethylendiamin.

## 5

Die bezeichneten primären Amine werden entweder direkt mit den Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten oder mit den daraus beispielsweise durch Umsetzung mit Basen ableitbaren reaktive Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen in der Regel bei Temperaturen von 5 bis 150°C, insbesondere 20 bis 100°C, meist in einem üblichen inerten organischen oder anorganischen Lösungsmittel und üblicherweise bei Normaldruck umgesetzt.

Die Hydrierung der Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukte direkt oder deren Folgeprodukte wird vorzugsweise als katalytische Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren, als Transferhydrierung mit reduzierend wirkenden organischen oder anorganischen Molekülverbindungen, als Reduktion mit unedlen Metallen oder als Reduktion mit salzartigen komplexen Hydriden oder salzartigen niedervalenten Schwefelverbindungen durchgeführt.

Die Hydrierung kann drucklos oder unter Druck, sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich in den hierfür üblichen Reaktortypen wie z.B. Rührkesseln, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Blasensäulen und Mischformen dieser Reaktortypen durchgeführt werden.

Die Hydrierung wird im allgemeinen in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel oder in einer Mischung solcher Mittel durchgeführt. Hierfür eignen sich beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie n-Hexan, Isooctan, n-Alkan-Gemisch (z.B. C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>), Cyclohexan, Toluol oder Tetralin, Ether wie Diethylether, tert.-Butyl-methylether oder Tetrahydrofuran, Alkohole wie Methanol, Isopropanol oder 2-Ethylhexanol, Ester wie Essigsäureethyl- oder n-butylester oder Amide wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon. Wenn die Reaktionsprodukte als Kraftstoffadditive Verwendung finden sollen, arbeitet man zweckmäßigerweise im gleichen Lösungsmittel, in dem es später dem Kraftstoff zugemischt wird. Im allgemeinen betragen die Lösungsmittelmengen 50 bis 90 Gew.-% des Gesamtansatzes. Es kann aber auch ohne Lösungsmittel gearbeitet werden.

Die Temperatur bei der Hydrierung kann normalerweise im Bereich von 20°C bis 250°C variiert werden. Sie ist abhängig vom angewandten Reduktionssystem. Bei katalytischen Hydrierungen liegt ein bevorzugter Temperaturbereich von 150°C bis 220°C.

Der Wasserstoffdruck bei der katalytischen Hydrierung kann in der Regel von 1 bar bis 300 bar eingestellt werden, bevorzugt beträgt er 100 bar bis 200 bar.

Die bei der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff zur Anwendung kommenden Hydrierungskatalysatoren sind beispielsweise Edelmetallkatalysatoren wie Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Osmium oder Iridium, Raney-Katalysatoren wie Nickel, Kobalt, Eisen oder Kupfer, Mischkatalysatoren, die beispielsweise Nickel, Zirkonium, Kupfer und Molybdän oder Kupfer, Chrom, Zink und Barium enthalten, oder oxidische und sulfidische Katalysatoren. Die Katalysatoren können in reiner Form in homogener Lösung oder heterogen in Suspension oder als Trägerkatalysatoren eingesetzt werden. Als Träger finden beispielsweise Kohle, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Siliziumdioxid oder Magnesiumoxid Anwendung.

In den diskontinuierlichen katalytischen Hydrierungen beträgt die Menge des Hydrierungskatalysators meist 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukte.

Reduzierend wirkende organische oder anorganische Molekülverbindungen bei Transferhydrierung sind z.B. Ameisensäure oder Hydrazin.

Für die Hydrierung geeignete reduzierende unedle Metalle sind z.B. Eisen, Zink oder Zinn.

Bei der Reduktion mit salzartigen komplexen Hydriden können insbesondere Lithiumaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid, Natriumborhydrid oder Tributylzinnhydrid verwendet werden. Als salzartige niedervalente Schwefelverbindung kommt für die Reduktion hier z.B. Alkalimetalldithionit in Betracht.

Die Hydrierung kann sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von Ammoniak oder primären, sekundären oder tertiären Aminen, Diaminen, Polyaminen, Alkanolaminen, Etheraminen, Polyetheraminen oder Polyetheralkanolaminen ( $R^4NH_2$ ,  $R^4R^5NH$  bzw.  $(R^4)_3N$ ) durchgeführt werden. Die ein bis drei organischen Reste dieser Amine stehen dabei jeweils unabhängig voneinander für die nachfolgend definierten Reste  $R^4$  bzw.  $R^5$ . Der Zusatz eines derartigen primären oder sekundären Amins bewirkt insbesondere den Einbau des zugesetzten Amins in das Produkt. Dabei können die resultierenden organischen Stickstoffverbindungen, herrührend von den eingesetzten primären oder sekundären Aminen, auch mehrere stickstofffunktionelle Gruppen und alkoholische Hydroxylgruppen im Molekül tragen.

Die Menge von zugesetztem Ammoniak oder Aminen kann bis 200 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukte, betragen. Neben Ammoniak eignen sich hier beispielsweise folgende Amine:



Methylamin, tert.-Butylamin, 2-Ethylhexylamin, 1,2-Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, 3-(N,N-Dimethylamino)propylamin, Benzylamin, Anilin, p-Methoxyanilin, m-Phenylendiamin, Dipropylentriamin, 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Dimethyl-  
5 amin, Diethanolamin, Di(tridecyl)amin, Pyrrolidin, Morpholin, Piperazin, Triethylamin, N,N-Dimethylanilin oder Pyridin.

Die Hydrierung wird vorteilhafterweise unter neutralen oder basischen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

10

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind katalytische Hydrierungen mit Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren besonders vorteilhaft, da bei Verwendung anderer Reduktionsmethoden manchmal Reste von Metallen, Metallsalzen, Schwefelverbindungen  
15 oder ähnliche Verunreinigungen im Reduktionsprodukt verbleiben, die bei Verwendung als Kraft- und Schmierstoffadditiv die Wirkung des Abgaskatalysators von Ottomotor-angetriebenen Kraftfahrzeugen beeinträchtigen können.

20 Die Hydrierung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich in hierfür üblichen Apparaturen durchgeführt werden.

Als C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefine für die als Ausgangsmaterial eingesetzten Olefinpolymerisate können Ethylen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Iso-  
25 buten, 1,3-Butadien, 1-Penten, 2-Penten, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten, 1,3-Pentadien, 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Methyl-1-penten, 2-Methyl-2-penten, 2-Methyl-3-penten, 2-Methyl-4-penten, 3-Methyl-1-penten, 3-Methyl-2-penten, 2-Ethyl-1-buten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 1,3-Hexadien, 2,4-Hexa-  
30 dien, 1,5-Hexadien oder 1,3,5-Hexatrien verwendet werden. Es können auch Mischungen der genannten Olefine eingesetzt werden. Bevorzugt werden hiervon Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien oder Mischungen hieraus. Ein typisches Beispiel für ein derartiges Olefinpolymerisat ist Polypropylen.

35

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich als einsetzbare Nitrogruppen enthaltende Umsetzungsprodukte insbesondere solche von Polymerisaten von Isobuten mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100, bei denen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise  
40 bis zu 30 Gew.-% des Isobutens durch andere C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefine, insbesondere durch Propen, 1-Buten, 2-Buten oder 1,3-Butadien oder eine Mischung hieraus, als Comonomere ersetzt sein können, mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff.

45 Die Polymerisation der genannten C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefine erfolgt in der Regel nach üblichen Methoden. Die Polymerisate weisen aufgrund von Kettenabbruchreaktionen endständige ( $\alpha$ -ständige),  $\beta$ -ständige

und innerständige Doppelbindungen auf, wobei die  $\beta$ -ständigen und insbesondere die endständigen Doppelbindungen die bevorzugten Reaktionszentren für die Umsetzung mit den Stickoxiden darstellen.

- 5 Der mittlere Polymerisationsgrad P liegt für die vorgenannten Ausführungsformen bei 5 bis 100, vorzugsweise 8 bis 80, insbesondere 10 bis 60, vor allem 15 bis 40. Wie stets bei derartigen Polymerisationen erhält man Polymere mit einem bestimmten Polymerisationsgradspektrum. Die Streuung ist jedoch im Hinblick  
10 auf die Eigenschaften der Umsetzungsprodukte mit Stickoxiden bzw. Stickoxid-Sauerstoff-Gemischen ohne erkennbaren Einfluß, so daß es nur auf den mittleren Polymerisationsgrad P ankommt, der beispielsweise durch Viskositätsmessungen auch während der Polymerisation laufend ermittelt und gesteuert werden kann.

15

- In Korrelation mit dem mittleren Polymerisationsgrad P weisen die beschriebenen Polyolefine Kohlenstoffzahlen von 10 bis ca. 600, vorzugsweise 24 bis ca. 320, insbesondere 40 bis ca. 240, und mittlere Molekulargewichte (zahlengemittelt) von 140 bis 8400,  
20 vorzugsweise 330 bis 4500, insbesondere 560 bis 3400, auf.

- Für die Umsetzung zu den beschriebenen Produkten kommen generell als Stickoxide vor allem Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ), Distickstofftrioxid ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ), Distickstofftetraoxid ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ),  
25 Gemische dieser Stickoxide untereinander sowie Gemische dieser Stickoxide mit Sauerstoff, insbesondere NO mit Sauerstoff und  $\text{NO}_2$  mit Sauerstoff, in Betracht. Bei Mitverwendung von Sauerstoff macht dieser im Gemisch mit den Stickoxiden 1 bis 70 Vol.-%, insbesondere 5 bis 50 Vol.-% aus. Das Stickoxid-Sauerstoff-Gemisch  
30 kann auch noch Inertgase, z.B. Stickstoff, enthalten; dies tritt beispielsweise auf, wenn man Stickoxid-Luft-Gemische verwendet.

- Die Umsetzung zu den beschriebenen Produkten kann drucklos oder unter Druck, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt  
35 werden.

- Um einen quantitativen Umsatz zu erzielen, werden die Stickoxide im Molverhältnis Polyolefine zu Stickoxid von 1 : 2 bis 1 : 4, vorzugsweise 1 : 2,2 bis 1 : 3,3 zugegeben. Ein größerer Über-  
40 schuß schadet nicht.

Die Temperatur ist unkritisch. Sie kann im Bereich von  $-30^\circ$  bis  $150^\circ\text{C}$  variiert werden. Bevorzugt arbeitet man bei  $-10^\circ$  bis  $100^\circ\text{C}$ , insbesondere bei  $25^\circ\text{C}$  bis  $80^\circ\text{C}$ .

45

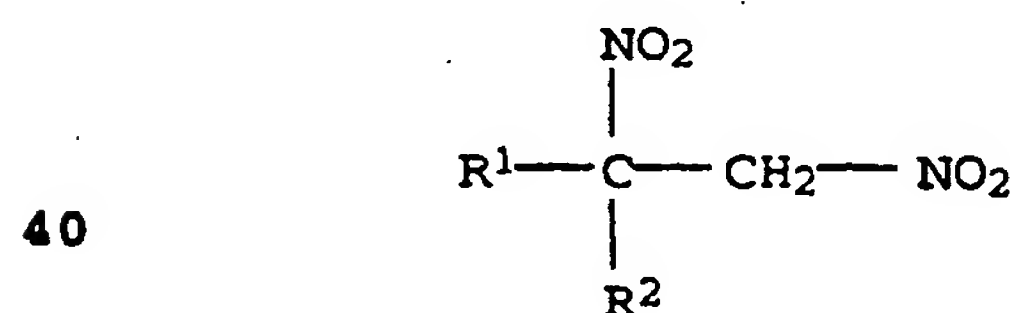
Die Umsetzung wird in vorteilhafter Weise in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt. Dafür eignen sich beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Isooctan oder ein n-Alkan-Gemisch (z.B. C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>), chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan oder tert.-Butylmethylether, Ester wie Essigsäureethylester oder Benzoessäuremethylester, Amide wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon sowie Säuren wie Essigsäure. Im allgemeinen betragen die Lösungsmittelmengen 50 bis 90 Gew.-% des Gesamtansatzes. Es kann aber auch ohne Lösungsmittel gearbeitet werden.

Der Zusatz einer geringen Menge Wasser (etwa 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Polyolefin), um eventuell gebildeten Nitritester zu hydrolysieren, schadet nicht.

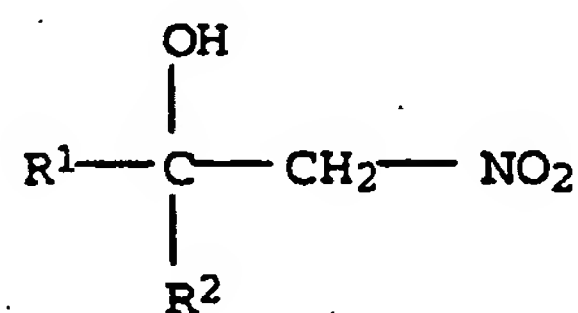
Die Aufarbeitung eines Reaktionsansatzes geschieht meist in der Weise, daß entweder kurz im Vakuum auf 40 bis 50°C erhitzt oder mit Wasser gerührt und anschließend eine Phasentrennung vorgenommen wird. Beide Maßnahmen haben das Ziel, Reste von Stickoxiden aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.

In der Regel fallen die beschriebene Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukte, insbesondere wenn NO<sub>2</sub> als Stickoxid eingesetzt oder mitverwendet wurde, in Form einer Mischung verschiedener Nitrogruppen enthaltender Alkane an.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich als einsetzbare Nitrogruppen enthaltende Umsetzungsprodukte weiterhin insbesondere solche von Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, die in Form einer Mischung verschiedener Nitrogruppen enthaltender Alkane vorliegen und als Hauptkomponenten die Verbindung der allgemeinen Formel I und II



(I)



(II)

in denen

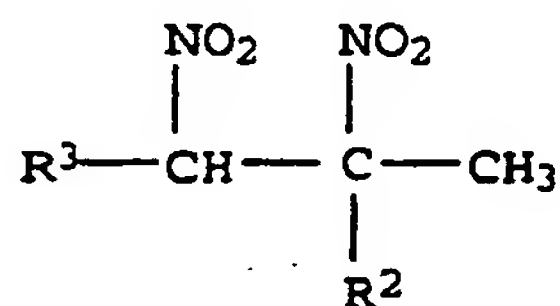
R<sup>1</sup> einen langkettigen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 600, vorzugsweise 20 bis 450, insbesondere 40 bis 300 C-Atomen bezeichnet und

5 R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyl steht,

enthalten. Die Verbindungen I und II leiten sich von Olefinpolymerisaten mit endständigen Doppelbindungen ab.

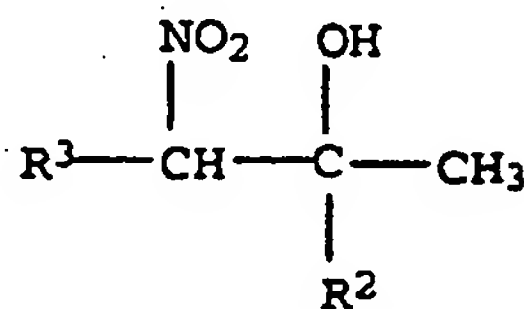
10 Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich als einsetzbare Nitrogruppen enthaltende Umsetzungsprodukte weiterhin insbesondere solche von Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 und einem hohen Anteil an β-ständigen und einem geringen Anteil an endständigen  
 15 Doppelbindungen mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, die in Form einer Mischung verschiedener Nitrogruppen enthaltender Alkane vorliegen und als Hauptkomponenten die Verbindungen der allgemeinen Formel III und IV

20



25

(III)



(IV)

in denen

30

R<sup>3</sup> einen langkettigen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 600, vorzugsweise 20 bis 450, insbesondere 40 bis 300 C-Atomen bezeichnet und

35 R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyl steht,

enthalten. Dabei stellt der Rest R<sup>3</sup> einen um ein Kohlenstoffatom oder eine CH<sub>2</sub>-Gruppe verkürzten Rest R<sup>1</sup> dar.

40 Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich als einsetzbare Nitrogruppen enthaltende Umsetzungsprodukte weiterhin insbesondere solche von Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 10 bis 100 mit einem Anteil E = 60 bis 90 % an Doppelbindungen, die mit Maleinsäureanhydrid umsetzbar sind, wo-  
 45 bei E = 100 % dem rechnerisch-theoretischen Wert für den Fall entspräche, daß jedes Molekül des Polyisobutens eine derartige

## 11

reaktive Doppelbindung hätte, mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff.

Der mittlere Polymerisationsgrad P liegt für die beschriebenen hochreaktiven Polyisobutene bei 10 bis 100, vorzugsweise bei 15 bis 40. In Korrelation mit dem mittleren Polymerisationsgrad P weisen die beschriebenen hochreaktiven Polyisobutene Kohlenstoffzahlen von 36 bis 400, vorzugsweise 54 bis 160 und mittlere Molekulargewichte (zahlengemittelt) von 500 bis 5600, vorzugsweise 750 bis 2250 auf.

Unter dem Begriff Polyisobutene sind als Ausgangsmaterialien für die vorliegende Erfindung nicht nur die Homopolymerisate des Isobutens, sondern auch dessen Copolymerisate mit mindestens 80 % Isobutenanteil zu verstehen. Als Comonomere kommen in erster Linie die übrigen olefinisch ungesättigten C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in Betracht, so daß man, was von besonderer technischer Bedeutung ist, unmittelbar von den sogenannten C<sub>4</sub>-Schnitten ausgehen kann. Diese erhalten neben 12 bis 14 % Butanen, 40 bis 55 % Butenen und bis zu 1 % Butadien zwar nur 35 bis 45 % Isobuten, jedoch bedingt die weitgehend selektive Polymerisierbarkeit des Isobutens, daß die übrigen Monomeren unter den Polymerisationsbedingungen nur zu etwa 2 bis 20 % in das Polymere eingebaut werden. Die Monomeren, die nicht reagiert haben, können für andere Zwecke verwendet werden. Als weitere Comonomere kommen noch C<sub>3</sub>-Monomere wie Propen sowie Ethylen oder Mischung hieraus oder mit C<sub>4</sub>-Monomeren in Betracht.

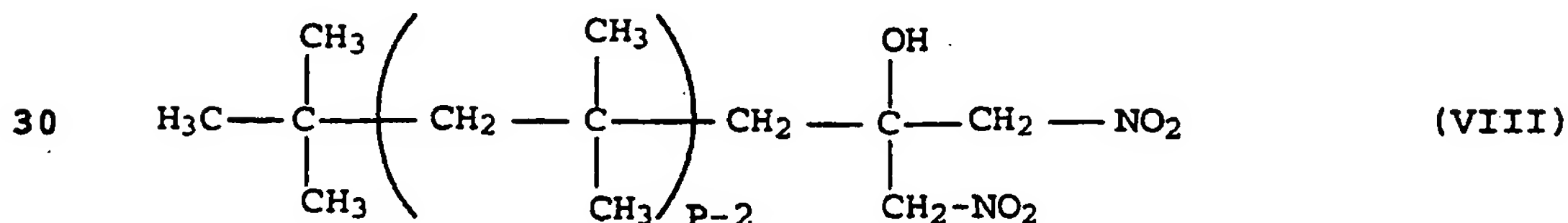
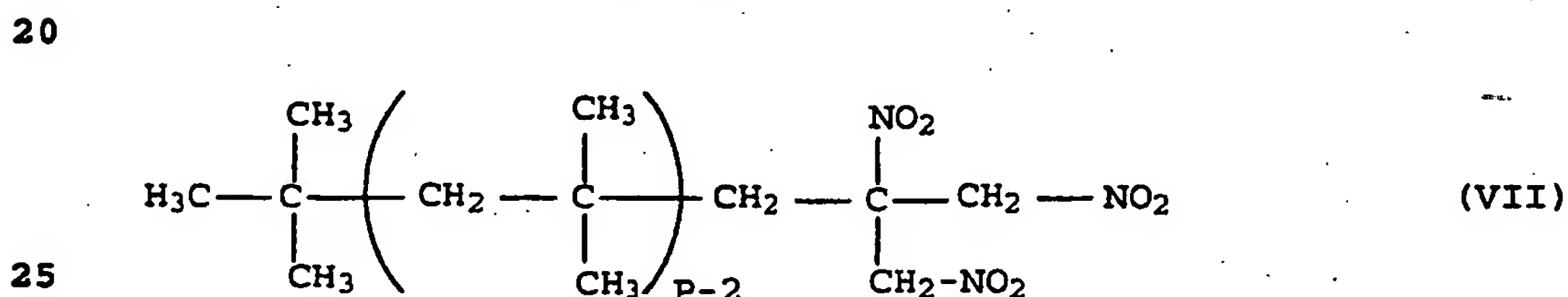
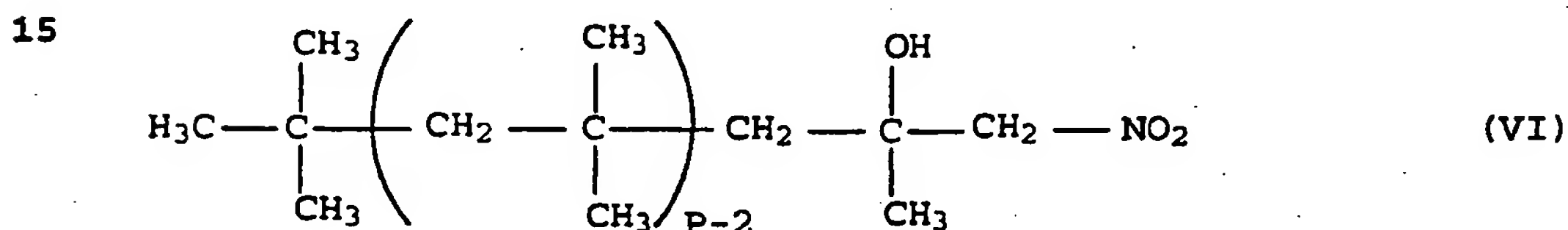
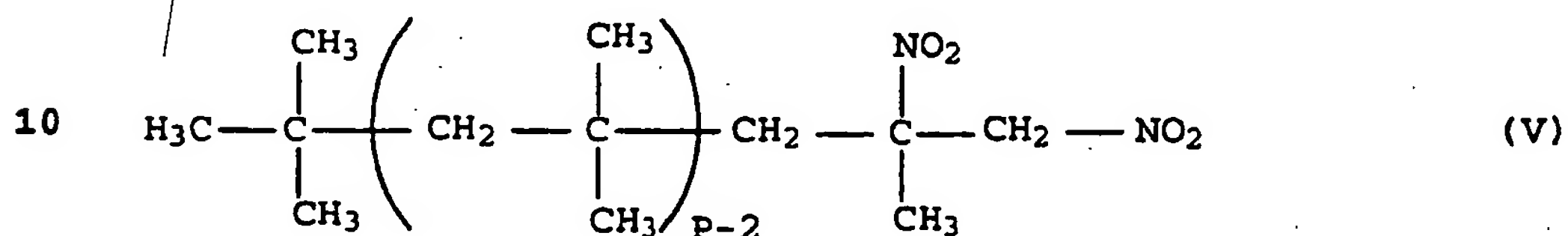
Nach diesem Verfahren erhält man Isobutene mit einem Anteil E an Doppelbindungen, die sich mit Maleinsäureanhydrid umsetzen lassen, von 60 bis 90 Prozent, in vielen Fällen von 75 bis 90 Prozent. Der rechnerisch-theoretische Wert von E = 100 % würde hiernach bedeuten, daß jedes Polyisobutenmolekül eine derart reaktionsfähige Doppelbindung enthielte. E ist in einfacher Weise und am zuverlässigsten unmittelbar aus der Säurezahl des Polyisobuten/Maleinsäureanhydrid-Adduktes zu ermitteln.

Bezüglich der einzusetzenden Stickoxide und der Umsetzungsbedingungen gilt für die beschriebenen hochreaktiven Polyisobutene gleichermaßen das oben für die Umsetzung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinpolymerisaten Gesagte.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich als einsetzbare Nitrogruppen enthaltende Umsetzungsprodukte weiterhin insbesondere solche von Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 10 bis 100 mit einem Anteil E = 60 bis 90 % an Doppelbindungen, die mit Maleinsäureanhydrid umsetzbar sind, wo-



bei E = 100 % dem rechnerisch-theoretischen Wert für den Fall entspräche, daß jedes Molekül des Polyisobutens eine derartige reaktive Doppelbindung hätte, mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, die in Form einer Mischung verschiedener Nitrogruppen enthaltender Alkane vorliegen und als Hauptkomponenten die Verbindungen der allgemeinen Formel V bis VIII

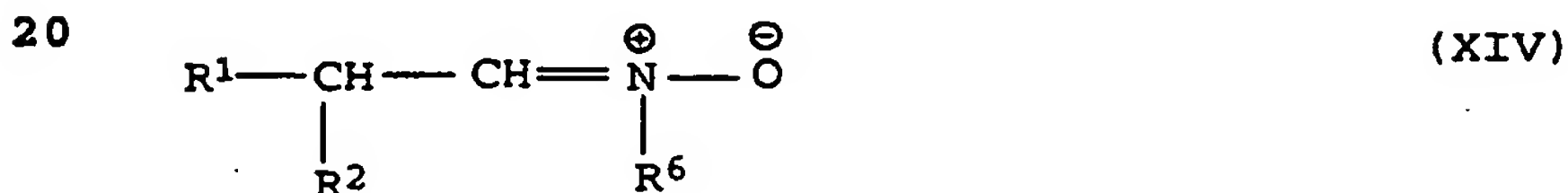
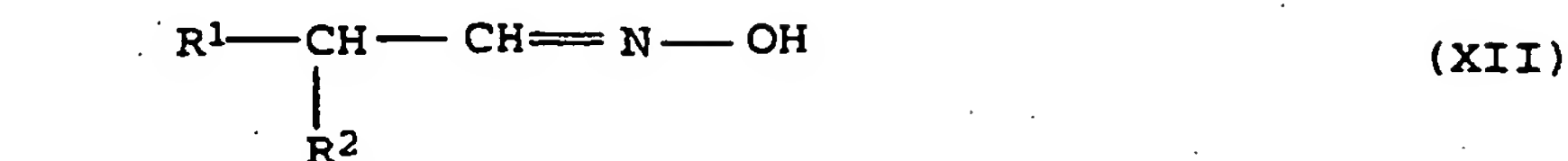


enthalten.

35

Überraschenderweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren die Produkte, die sich direkt durch Reduktion der Nitrogruppen ableiten, wie z.B. das entsprechende Diamin aus der Dinitroverbindung I, wenn überhaupt, dann nur in untergeordneter Menge gebildet. Je nach den angewandten Reaktionsbedingungen werden Aminoalkane, Alkyloxime und/oder Alkylnitronen der Strukturen IX bis XI oder XII bis XIV als Hauptprodukte erhalten:

45



25 wobei

$\text{R}^1$  einen langkettigen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 600, vorzugsweise 20 bis 450, insbesondere 40 bis 300 C-Atomen bezeichnet,

30  $\text{R}^2$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_3$ -Alkyl steht,

$\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkyl oder  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkenyl, welches durch nicht benachbarte Sauerstoffatome oder durch  $\text{NR}^2$ -Gruppen unterbrochen sein oder Hydroxylgruppen tragen kann,  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_8$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Aralkyl, gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{14}$ -Aryl, Amin-, Diamin- oder Polyaminreste der Formel  $\text{---(A-NR}^7\text{)}_m\text{R}^8$ , Alkanolaminreste der Formel  $\text{---A-OH}$ , Etheramin-, Oligo- und Polyetheraminreste der Formel  $\text{---(A-O)}_m\text{---R}^7$  oder Oligo- und Polyetheralkanolaminreste der Formel  $\text{---(A-O)}_m\text{---A-OH}$ , in denen A für  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylen,  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Cycloalkylen oder Phenylen,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl und m für eine Zahl von 1 bis 8 stehen, wobei die beiden Reste  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  auch einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden können, bedeuten und

14

R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyl bedeutet.

Die Bedeutung der organischen Reste R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> am Aminstickstoff entspricht denen der organischen Reste der primären Amine, die 5 vorn zur Iminbildung verwandt werden.

Die Bedeutung von R<sup>6</sup> entspricht in der Regel der von R<sup>3</sup>.

Stehen beide Reste R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> nicht für Wasserstoff, stammen die 10 entsprechenden organischen Reste R<sup>4</sup> bzw. R<sup>5</sup> im Sinne der vorliegenden Erfindung aus - wie vorne beschrieben - bei der Hydrierung zugesetzten primären oder sekundären Aminen. Bezüglich der Bedeutungen der Variablen R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> bei diesen Aminen gilt das oben Ausgeführte.

15

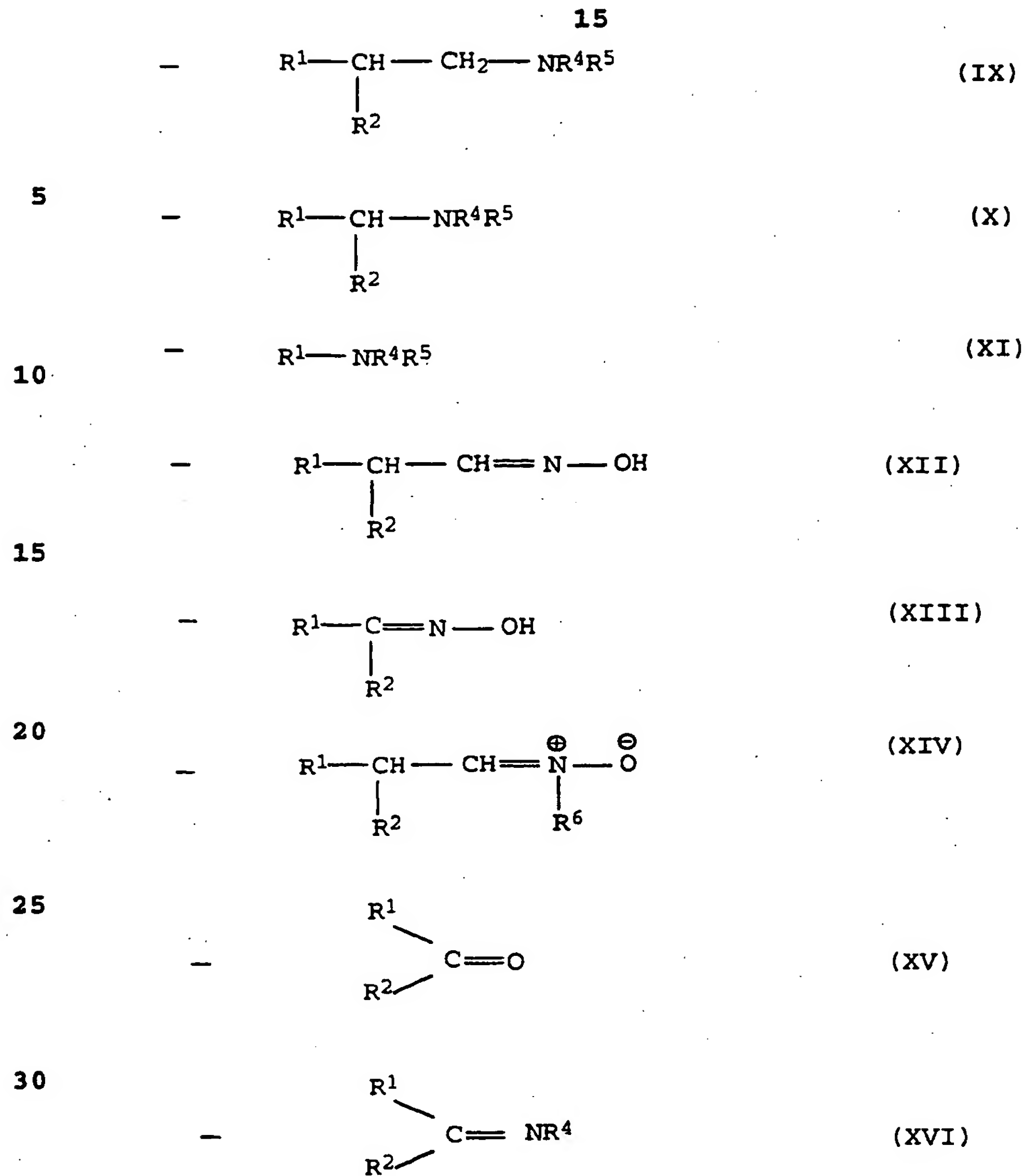
Demgemäß sind auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung derartige Mischungen aus Aminoalkanen und gegebenenfalls Alkyloximen und Alkylnitronen mit den gleichen langkettigen Resten, welche als Hauptkomponenten die Verbindungen der allgemeinen Formel IX 20 bis XI enthalten.

Weiterhin sind auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung derartige Mischungen aus Alkyloximen und Alkylnitronen und gegebenenfalls Aminoalkanen mit den gleichen langkettigen Resten, welche 25 als Hauptkomponenten die Verbindungen der allgemeinen Formel XII bis XIV enthalten.

Die drei angegebenen Hauptkomponenten der beiden erfindungsgemäßen Mischungen stehen normalerweise jeweils im Gew.-Verhältnis von (1-98):(1-98):(1-98), insbesondere (5-90):(5-90):(5-90). 30 Dieses Verhältnis kann durch die Wahl der Reaktionsparameter eingestellt werden.

Die Strukturen IX bis XIV sowie die Carbonyl- und die Imin-Vorstufen zu diesen Endprodukten können nach üblichen Methoden aus 35 den anfallenden Gemischen isoliert und so in reiner Form erhalten werden. Auch nachträgliche Anreicherungen der betreffenden Strukturen in den anfallenden Gemischen sind möglich. Diese isolierten Einzelstrukturen zeigen zumindest gleichgute anwendungstechnische 40 Eigenschaften. In vielen Fällen ist es auch möglich, die genannten Einzelstrukturen durch geeignete Wahl der Reaktionsparameter in praktisch reiner Form oder zumindest in stark angereicherter Form aus der entsprechenden Umsetzung direkt zu erhalten.

45 Daher sind auch folgende Einzelverbindungen jeweils Gegenstand der vorliegenden Erfindung:

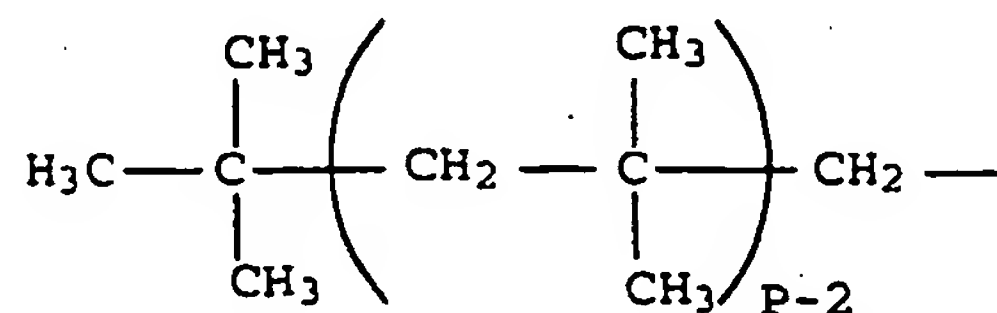


35 Die Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  haben die oben genannten Bedeutungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform hat der Rest  $\text{R}^1$  bei den erfindungsgemäßen Mischungen und Verbindungen die Bedeutung

40

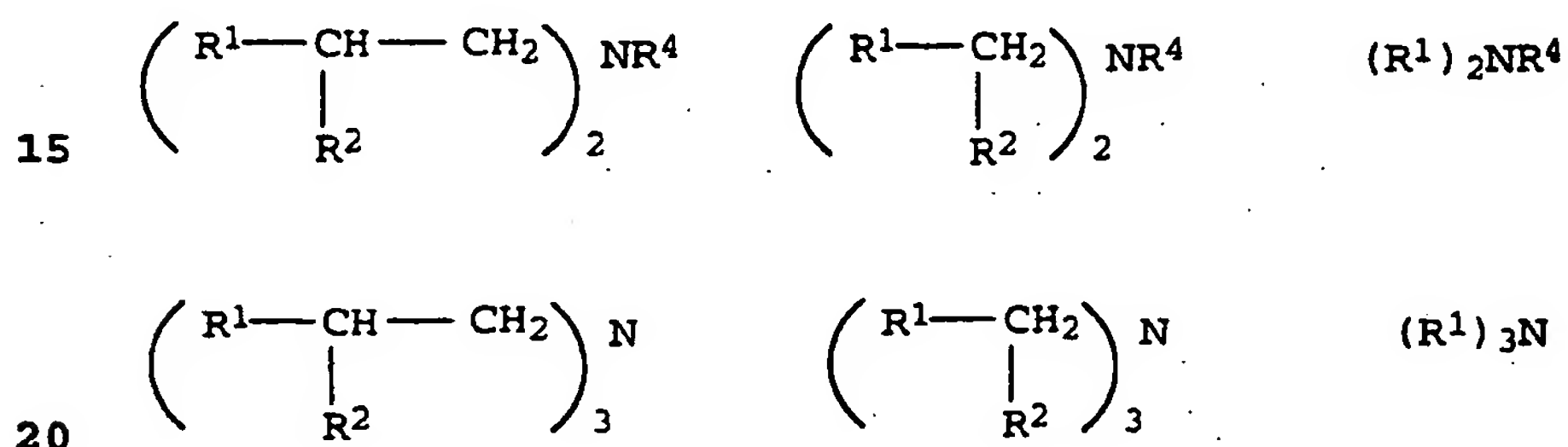
45



wobei der Polymerisationsgrad  $P = 10$  bis  $100$  beträgt, und die Reste  $R^2$  und  $R^6$  für Methyl stehen.

Weiterhin werden bei den erfindungsgemäßen Mischungen und  
5 Verbindungen solche bevorzugt, bei denen die Reste  $R^4$  und  $R^5$  beide Wasserstoff bedeuten.

Neben den Hauptprodukten IX bis XIV können die erfindungsgemäßen Mischungen noch folgende Verbindungen als Nebenprodukte enthal-  
10 ten:



Als weitere Nebenprodukte finden sich manchmal Alkohole der Formel  $R^1 - CHR^2 - CH_2OH$ ,  $R^1 - CHR^2 - OH$  und/oder  $R^1 - OH$ .

25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aminoalkane, Alkyloxime, Alkylnitronen und Mischungen hieraus, insbesondere jedoch die erfindungsgemäßen Mischungen mit den Strukturen IX bis XI bzw. XII bis XIV als Hauptkomponenten sowie die erfindungsgemäßen Verbindungen IX bis XVI selbst, eignen sich in  
30 hervorragender Weise als Additive für Kraft- und Schmierstoffe. Derart additivierte Kraftstoffe für Ottomotoren und Schmierstoffe sind deshalb ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Werden die beschriebenen Produkte in Kraftstoffen eingesetzt, so  
35 gibt man sie bevorzugt in einer Menge von  $10$  bis  $5000$  ppm, insbesondere  $50$  bis  $1000$  ppm zu. In Schmierstoffen muß in der Regel höher additiviert werden, die Mengen können hier  $0,1$  bis  $6$  Gew.-%, insbesondere  $0,5$  bis  $5$  Gew.-%, betragen.

40 Sollen in erster Linie die dispergierenden Eigenschaften der Produkte genutzt werden, so kann man sie auch mit herkömmlichen Detergentien als zusätzlichen Additiven kombinieren.

Als Detergents-Komponente in der Mischung mit den erfindungs-  
45 gemäßen Stoffen als Dispergatoren kann prinzipiell jedes bekannte der hierfür geeigneten Produkte eingesetzt werden, wie sie z.B. bei J. Falbe, U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside und Mineralöl-



additive, G. Thieme Verlag Stuttgart, 1978, S. 223 f., oder bei K. Owen, Gasoline and Diesel Fuel Additives, John Wiley & Sons, 1989, S. 23 ff., beschrieben sind.

- 5 Vorzugsweise verwendet man N-haltige Detergentien, z.B. Verbindungen, die eine Amin- oder Amid-Gruppe enthalten. Insbesondere geeignet sind Polyisobutylamine gemäß EP-A 244 616, Ethylendiamintetraessigsäureamide und/oder -imide gemäß EP-A 356 725, wobei auf die Definitionen in diesen Literatur-
- 10 stellen Bezug genommen wird. Die dort beschriebenen Produkte verfügen herstellungsbedingt ebenfalls - wie die beschriebenen Produkte - über den Vorteil, chlor- bzw. chloridfrei zu sein.

- Soll in erster Linie die Detergents-Wirkung der erfindungsgemäßen
- 15 Umsetzungsprodukte genutzt werden, so können diese Stoffe auch mit Trägerölen kombiniert werden. Derartige Trägeröle sind bekannt, insbesondere eignen sich Trägeröle auf Polyglykolbasis, z.B. entsprechende Ether und/oder Ester, wie sie in der US-A 5 004 478 oder der DE-A 38 38 918 beschrieben sind.
- 20 Auch Polyoxyalkylenmonoole mit Kohlenwasserstoffendgruppen (US-A 4 877 416) oder Trägeröle, wie sie in der DE-A 41 42 241 offenbart sind, können eingesetzt werden.

- Als Kraftstoffe für Ottomotoren kommen verbleites und insbesondere unverbleites Normal- und Superbenzin in Betracht. Die Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol oder tert.-Butanol sowie Ether, z.B. Methyl-tert.-butylether, enthalten. Neben den erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukten enthalten die Kraftstoffe
- 25 in der Regel noch weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxidantien und/oder weitere Detergentien.

- Korrosionsinhibitoren sind meist Ammoniumsalze organischer Carbonsäuren, die durch entsprechende Struktur der Ausgangs-
- 35 verbindungen zur Filmbildung neigen. Auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes finden sich häufig in Korrosionsinhibitoren. Als Buntmetallkorrosionsschutz werden meist heterocyclische Aromaten eingesetzt.

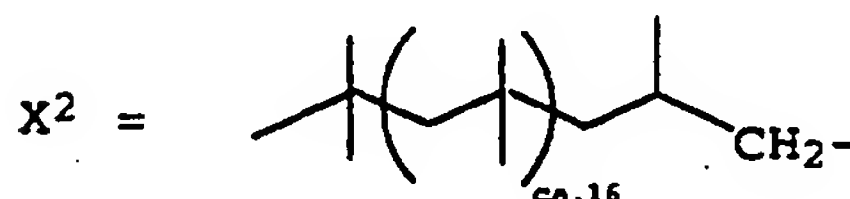
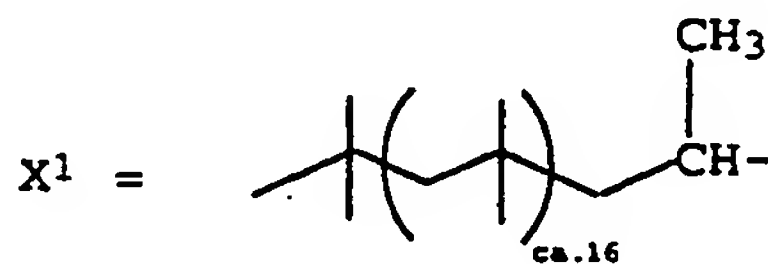
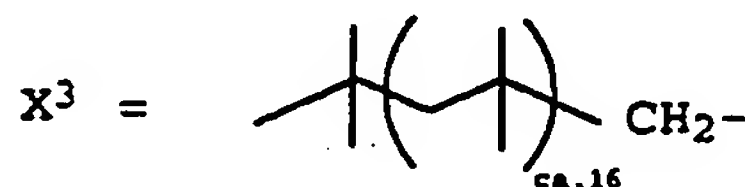
- 40 Die Prüfung der Produkte auf Eignung als Kraftstoffadditive erfolgte mittels Motorentests; in Prüfstandsversuchen gemäß CEC-F-05-T-92 wurde die keep-clean-Wirkung bei Einlaßventilen (Mercedes-Benz M 102 E-Motor) getestet.

## Herstellungsbeispiele

## Beispiel 1

5 In einem 300-ml-Druckautoklav wurden 10 g Reaktionsprodukt aus hochreaktivem Polyisobuten (Glissopal® ES 3250) und Stickstoffdioxid (gemäß Beispiel 4 von (1)), 80 ml Tetrahydrofuran, 15 ml Methanol und 5 g Raney-Nickel eingefüllt. Durch 2maliges Aufpressen von 20 bar Stickstoff und nachfolgendem Entspannen wurde  
 10 der Gasraum von Sauerstoff befreit. Nach der Zugabe von 15 g Ammoniak wurden 100 bar Wasserstoff aufgepreßt und es wurde auf 200°C erhitzt. Wasserstoff wurde auf 200 bar nachgepreßt. Der Autoklaveninhalt wurde 10 Stunden bei 200°C und 200 bar gerührt. Der abgekühlte Austrag wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum  
 15 eingedampft. Man erhielt 7 g Rückstand mit einer Aminzahl von 53 mg KOH/g.

Das Produkt bestand in der Hauptsache aus  $X^1NH_2$  und  $X^2NH_2$  neben  $X^3NH_2$  und sekundären Aminanteilen in Spuren ( $X^1NH_2$  : 30 Gew.-%,  
 20  $X^2NH_2$  : 60 Gew.-%,  $X^3NH_2$  : 10 Gew.-%).



## Beispiel 2

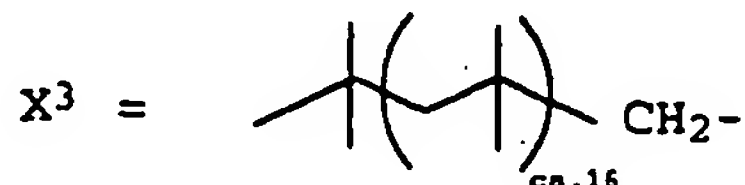
In einem 3,5-l-Druckautoklav wurden 180 g Reaktionsprodukt aus  
 40 hochreaktivem Polyisobuten (Glissopal ES 3250) und Stickstoffdioxid (gemäß Beispiel 4 von (1)), 900 g Mihagol® M (n-Alkangemisch  $C_{10}-C_{14}$ ) und 45 g Raney-Nickel eingefüllt. Durch 2maliges Aufpressen von 20 bar Stickstoff und nachfolgendem Entspannen wurde der Gasraum von Sauerstoff befreit. Anschließend wurden 70  
 45 bar Wasserstoff aufgepreßt und es wurde auf 200°C erhitzt. Wasserstoff wurde auf 200 bar nachgepreßt und der Autoklav 10 Stunden bei 200°C und 200 bar gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reakti-

onsgemisch filtriert und im Vakuum wurden Lösungsmittel und der bei der Reaktion gebildete Ammoniak abdestilliert. Es verblieben 168 g eines Öls mit der Aminzahl 36 mg KOH/g und einer OH-Zahl von 8 mg KOH/g.

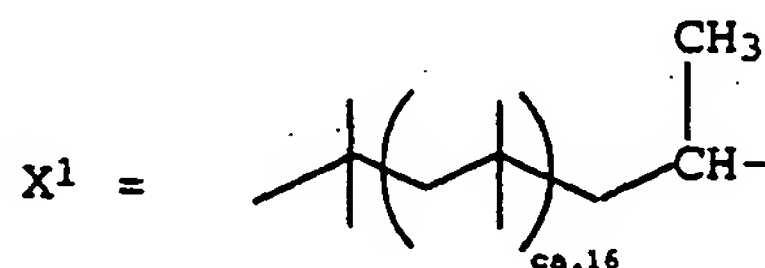
5

Das Produkt bestand in der Hauptsache aus  $X^1NH_2$  und  $X^2NH_2$  neben  $X^3NH_2$  und  $X^1OH$ .

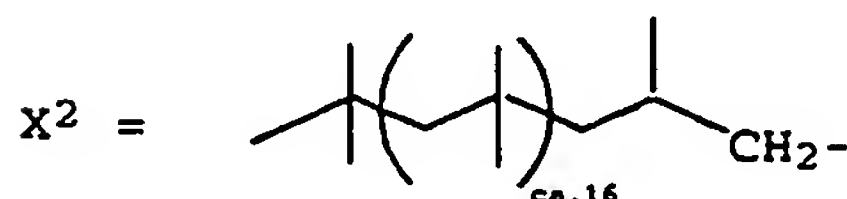
10



15



20

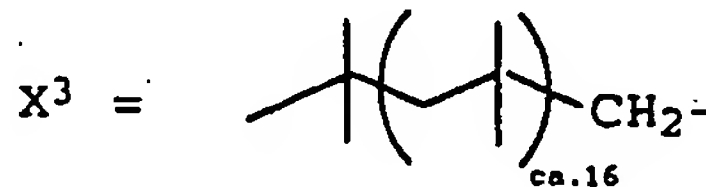
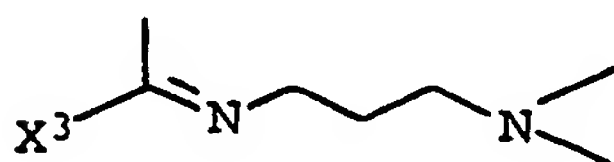


### Beispiel 3

25

- a) In einem 200-ml-Rührbehälter wurden 20 g Reaktionsprodukt aus hochreaktivem Polyisobuten (Glissopal ES 3250) und Stickstoffdioxid (gemäß Beispiel 4 von (1)), 100 ml Tetrahydrofuran und 6,5 g 3-Dimethylaminopropylamin eingefüllt und 3 Stunden bei 40°C gerührt. Anschließend wurden die leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Es verblieben 21 g öliger Rückstand, der neben Resten von 3-Dimethylaminopropylamin als Hauptprodukt das 3-Dimethylaminopropylimin eines Keto-polyisobutens enthielt:

35



40

- b) 20 g des öligen Rückstandes wurden mit 100 ml Tetrahydrofuran und 5 g Raney-Nickel in einen 300 ml Druckautoklaven gefüllt. Durch 2maliges Aufpressen von 20 bar Stickstoff und nachfolgendem Entspannen wurde der Gasraum von Sauerstoff befreit. Nach dem Aufpressen von 50 bar Wasserstoff wurde auf 150°C erhitzt, der Druck mit Wasserstoff auf 100 bar erhöht und bei

45

## 20

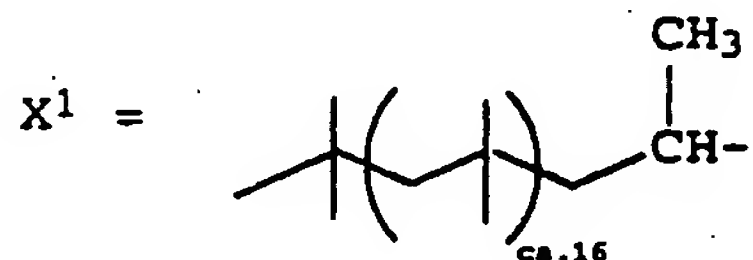
diesen Bedingungen 10 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wurde vom Nickel abfiltriert und die flüchtigen Anteile wurden im Vakuum, zuletzt bei 1 mbar und 120°C, abdestilliert. Man erhielt 16,9 g Rückstand mit einer Aminzahl von 77 mg

5

KOH/g.

Das Produkt bestand zu ca. 75 Gew.-% aus

10



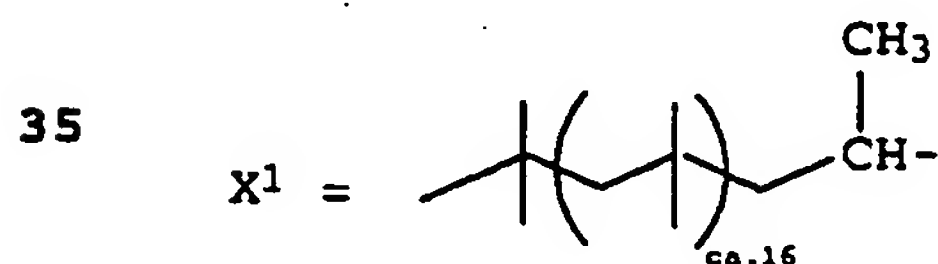
## 15 Beispiel 4

In eine 1-l-Rührapparatur, die mit Stickstoff gespült war, wurden 100 ml trockenes Tetrahydrofuran und 4,6 g Lithiumaluminiumhydrid eingefüllt. Anschließend tropfte man eine Lösung, bestehend aus

20 30 g Reaktionsprodukt aus hochreaktivem Polyisobuten (Glissopal ES 3250) und Stickstoffdioxid (gemäß Beispiel 4 von (1)) und trockenem 100 ml Tetrahydrofuran in dem Maße zu, daß sich die Temperatur im Kolben bei 40 bis 50°C hielt. Nach dem Zutropfen wurde 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend das

25 überschüssige Lithiumaluminiumhydrid vorsichtig mit Wasser hydrolysiert. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgur abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Man erhielt 26,5 g Rückstand mit einer Aminzahl von 33 mg KOH/g.

30 Das Produkt besteht zu ca. 75 Gew.-% aus  $X^2NH_2$  und zu ca. 25 Gew.-% aus  $X^1OH$ :



## Beispiel 5

40

In einen 0,5-l-Druckautoklav wurden 50 g Reaktionsprodukt aus hochreaktivem Polyisobuten (Glissopal ES 3250) und Stickstoffdioxid (gemäß Beispiel 4 von (1)), 200 ml Tetrahydrofuran und 10 g Katalysator HO-50 (50 Gew.-% Wasser; 2,5 Gew.-% Palladium;

45 47,5 Gew.-% Kohle) eingefüllt. Durch 2maliges Aufpressen von 5 bar Wasserstoff und nachfolgendem Entspannen wurde der Gasraum von Sauerstoff befreit. Es wurde auf 50°C erwärmt und mit Wasser-

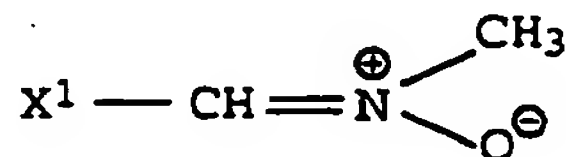
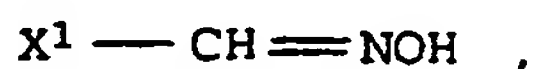
## 21

stoff auf 7 bar nachgepreßt. Bei 50°C und 7 bar wurde der Autoklaveninhalt 7 Stunden gerührt. Dabei fand eine Wasserstoff-Aufnahme von 22,3 bar (entsprechend 5,6 l) statt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat eingedampft.

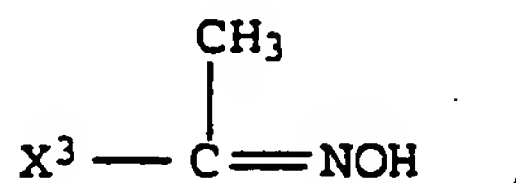
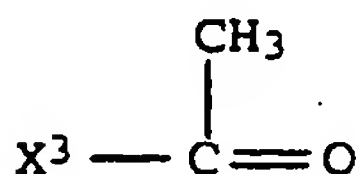
5

Der Rückstand bestand in der Hauptsache aus den Substanzen

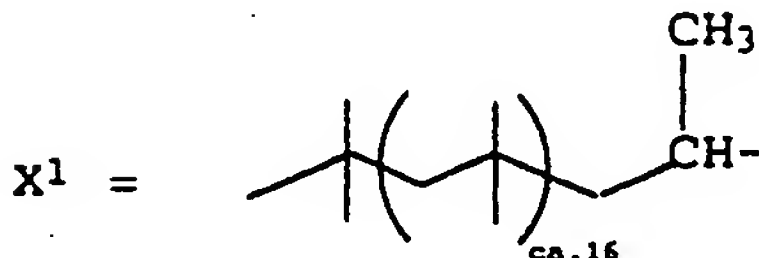
10



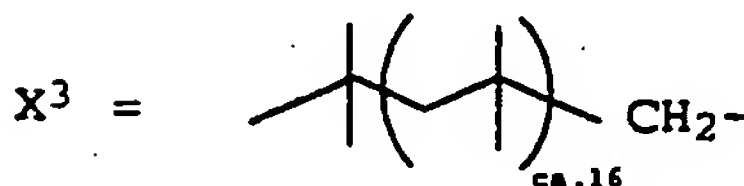
15



20



25



## Beispiel 6

30

In einen 300-ml-Druckautoklaven wurden 20 g Reaktionsprodukt aus hochreaktivem Polyisobuten (Glissopal ES 3250) und Stickstoffdioxid (gemäß Beispiel 4 von (1)), 100 ml Tetrahydrofuran und 5 g Raney-Nickel eingefüllt. Durch 2maliges Aufpressen von 20 bar Stickstoff und nachfolgendem Entspannen wurde der Gasraum von Sauerstoff befreit. Nach der Zugabe von 22 g Methylamin wurden 50 bar Wasserstoff aufgepreßt und auf 200°C erhitzt. Wasserstoff wurde auf 200 bar nachgepreßt und der Autoklav 10 Stunden bei 200°C und 200 bar gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde

filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Man erhielt 17,4 g Rückstand mit einer Aminzahl von 46 mg KOH/g.

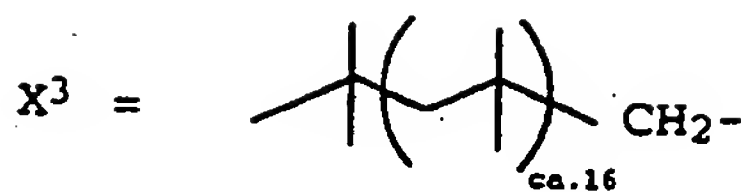
40

Das Produkt bestand in der Hauptsache aus:  $X^3NHCH_3$ ,  $X^1NHCH_3$ ,  $X^2NHCH_3$  sowie  $X^1NH_2$

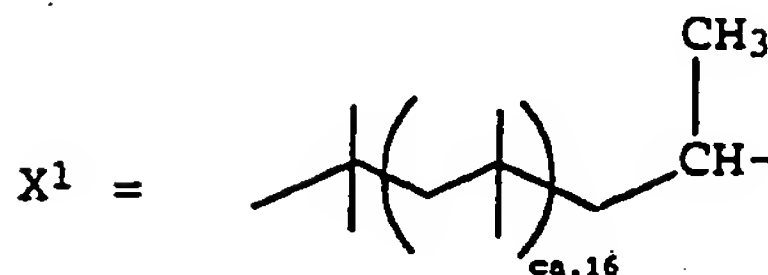
45



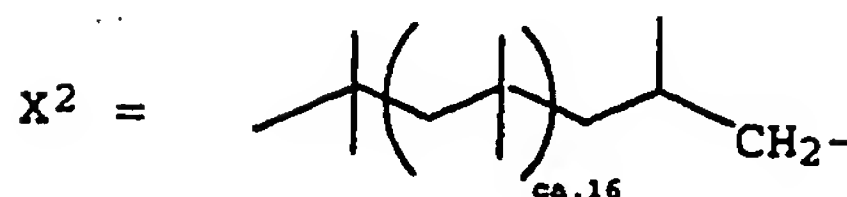
22



5



10

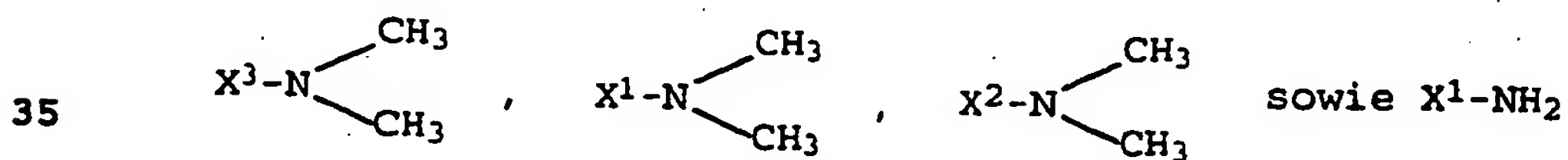


15

## Beispiel 7

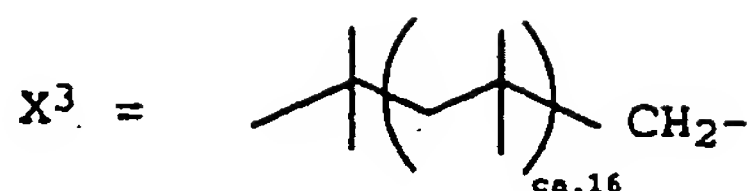
In einen 300-ml-Druckautoklaven wurden 20 g Reaktionsprodukt aus hochreaktivem Polyisobuten (Glissopal ES 3250) und Stickstoffdioxid (gemäß Beispiel 4 von (1)), 100 ml Tetrahydrofuran und 5 g Raney-Nickel eingefüllt. Durch 2maliges Aufpressen von 20 bar Stickstoff und nachfolgendem Entspannen wurde der Gasraum von Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von 32 g Dimethylamin wurden 50 bar Wasserstoff aufgepreßt und es wurde auf 200°C erhitzt. Wasserstoff wurde auf 200 bar nachgepreßt und der Autoklav 10 Stunden bei 200°C und 200 bar gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Man erhielt 16 g Rückstand mit einer Aminzahl von 40 mg KOH/g.

Das Produkt besteht in der Hauptsache aus:

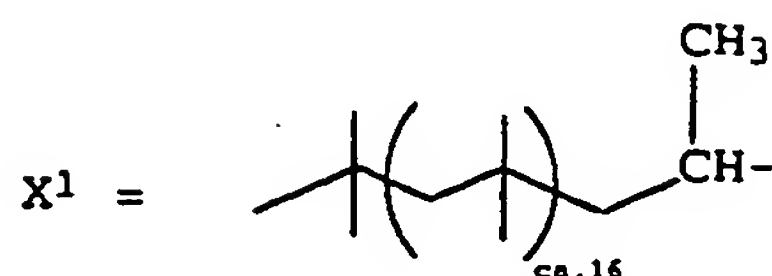


40

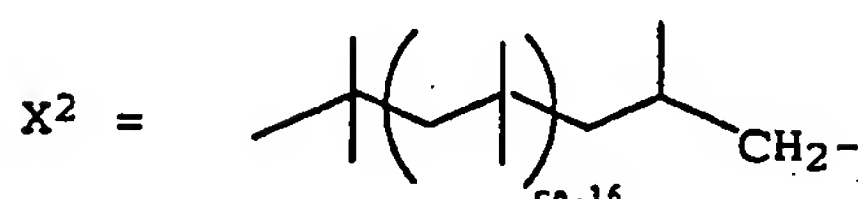
45



5



10



15

### Beispiel 8

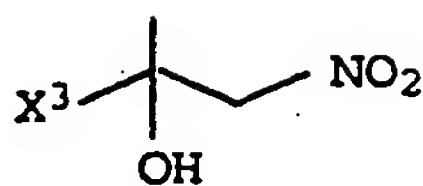
In eine 0,5-l-Rührapparatur, die mit Stickstoff gespült worden  
 20 war, wurden 100 ml trockenes Tetrahydrofuran und 4 g Lithium-  
 aluminiumhydrid eingefüllt. Anschließend tropfte man eine Lösung,  
 bestehend aus 100 ml Tetrahydrofuran und 50 g Nitro-polyisobuten  
 (gemäß Beispiel 8 von (1)), welches erhalten wird, wenn das Reak-  
 tionsprodukt aus hochreaktivem Polyisobuten (Glissopal ES 3250)  
 25 und Stickstoffdioxid (gemäß Beispiel 4 von (1)) mit einer wäßri-  
 gen Natriumcarbonat-Lösung gerührt wird und neben (XV) aus (XVI)  
 besteht, in dem Maße zu, daß sich die Temperatur im Kolben bei 45  
 bis 50°C hielt. Nach dem Zutropfen wurde 3 Stunden bei Zimmertempe-  
 ratur gerührt und anschließend vorsichtig mit 5 g Wasser  
 30 hydrolysiert. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgur abgesaugt  
 und das Filtrat im Vakuum eingeeengt.

Man erhielt 41 g Öl mit der Aminzahl 33 mg KOH/g und der gleichen  
 Zusammensetzung wie das Produkt aus Beispiel 4, also ca.  
 35 75 Gew.-%  $X^2\text{NH}_2$  und ca. 25 Gew.-%  $X^1\text{OH}$ .

40

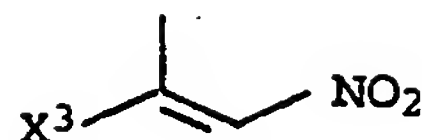
45

24

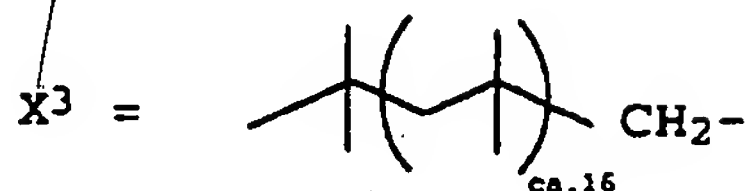


5

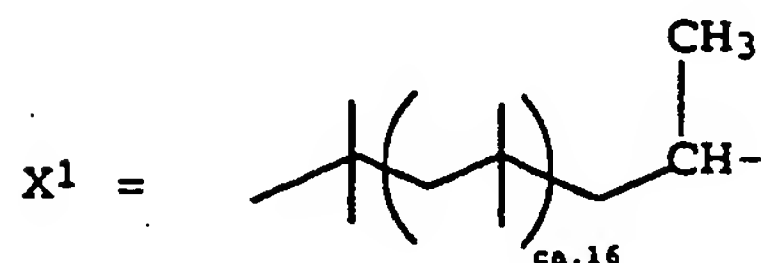
(XV)



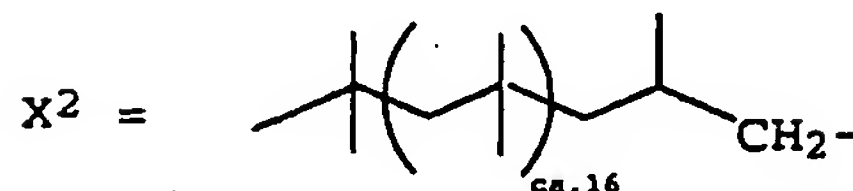
(XVI)



10



15



20

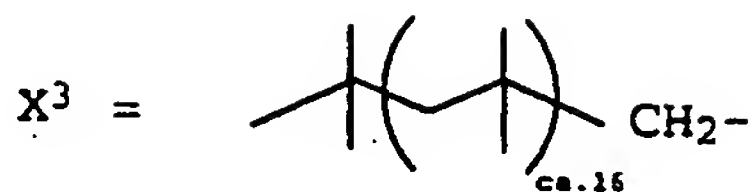
## Beispiel 9

In einen 300-ml-Druckautoklaven wurden 10 g Keto-polyisobuten der  
 25 Formel  $\text{X}^3\text{-CO-CH}_3$ , welches aus dem Reaktionsprodukt aus hochreakti-  
 vem Polyisobuten (Glissopal ES 3250) und Stickstoffdioxid (gemäß  
 Beispiel 4 von (1)) entsteht, indem man letzteres mit einer wäß-  
 rigen Ammoniaklösung bei 25°C rührt, 80 ml Tetrahydrofuran 15 ml  
 Methanol und 5 g Raney-Nickel eingefüllt. Durch 2maliges Auf-  
 30 pressen von 20 bar Stickstoff und nachfolgendem Entspannen wurde  
 der Gasraum von Sauerstoff befreit. Nach der Zugabe von 12,5 g  
 Ammoniak wurden 70 bar Wasserstoff aufgepreßt und es wurde auf  
 200°C erhitzt. Wasserstoff wurde auf 200 bar nachgepreßt und der  
 Autoklav 10 Stunden bei 200°C und 200 bar gerührt. Das abgekühlte  
 35 Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum einge-  
 dampft. Man erhielt 8,8 g Rückstand mit einer Aminzahl von  
 43,5 mg KOH/g.

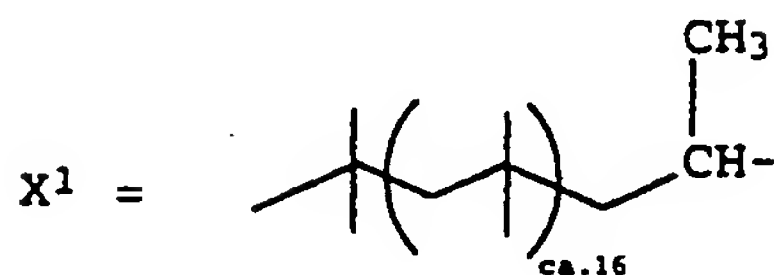
Das Produkt bestand größtenteils aus  $\text{X}^1\text{NH}_2$ .

40

45



5



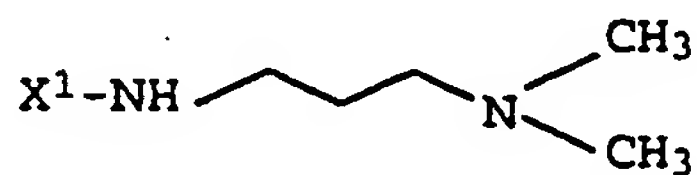
10

## Beispiel 10

In einen 300-ml-Druckautoklaven wurden 20 g Keto-polyisobuten der Formel  $X^3\text{-CO-CH}_3$ , welches aus dem Reaktionsprodukt aus hochreaktivem Polyisobuten (Glissopal ES 3250) und Stickstoffdioxid (gemäß Beispiel 4 von (1)) entsteht, indem man letzteres mit einer wässrigen Ammoniaklösung bei 25°C rührt, 100 ml Tetrahydrofuran, 6,2 g 3-Dimethylaminopropylamin und 5 g Raney-Nickel eingefüllt. Durch 2maliges Aufpressen von 20 bar Stickstoff und nachfolgendem Entspannen wurde der Gasraum von Sauerstoff befreit. Anschließend wurden 50 bar Wasserstoff aufgepreßt und es wurde auf 150°C erhitzt. Wasserstoff wurde auf 100 bar nachgepreßt und 10 Stunden bei 150°C und 100 bar gerührt. Der abgekühlte Autoklaveninhalt wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum, zuletzt bei 1 mbar und 80°C eingedampft. Man erhielt 20 g Rückstand mit einer Aminzahl von 108 mg KOH/g, die sich aufteilt in 12 mg KOH/g für primäre, 44 mg KOH/g für sekundäre und 51 mg KOH/g für tertiäre Aminanteile.

30

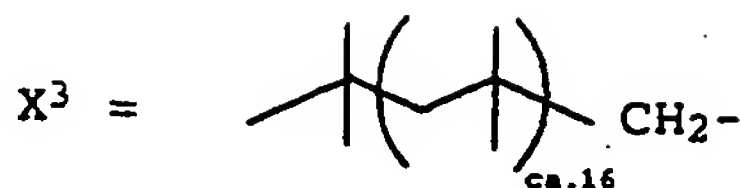
Das Produkt bestand aus:



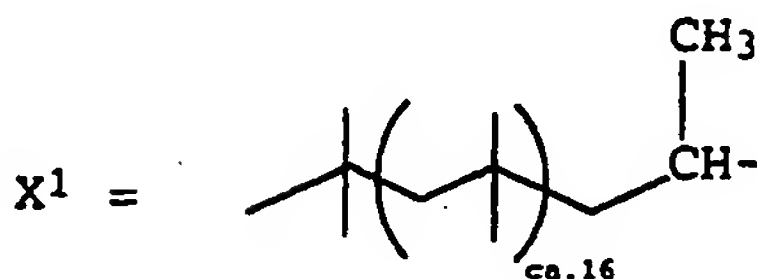
35

40

45



5

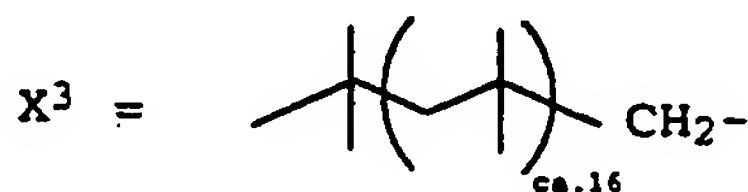


10

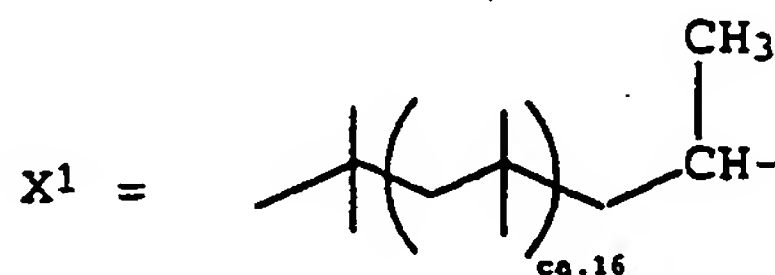
## Beispiele 11a bis e

In einem 300 ml-Druckautoklav wurden 20 g Reaktionsprodukt aus  
 15 hochreaktivem Polyisobuten (Glissopal ES 3250) und Stickstoff-  
 dioxid (gemäß Beispiel 4 von (1)), 20 g Mihagol M (n-Alkangemisch  
 C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>) 100 g Tetrahydrofuran und 2,5 g bzw. 5 g Katalysator ge-  
 gemäß nachfolgender Tabelle eingefüllt. Durch 2maliges Aufpressen  
 von 20 bar Stickstoff und nachfolgendem Entspannen wurde der Gas-  
 20 raum von Sauerstoff befreit. Nach der Zugabe von 15 g Ammoniak  
 wurden 100 bar Wasserstoff aufgepreßt und es wurde auf 200°C er-  
 hitzt. Wasserstoff wurde auf 200 bar nachgepreßt. Der Autoklaven-  
 inhalt wurde 10 Stunden bei 200°C und 200 bar gerührt. Der abge-  
 kühlte Austrag wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum einge-  
 25 dampft. Man erhielt 17 g Rückstand mit einer Aminzahl von 30 bis  
 50 mg KOH/g (s. Tabelle).

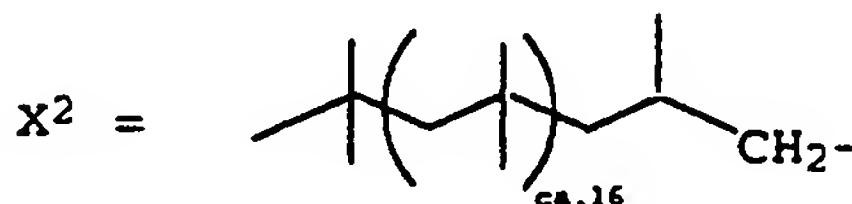
Das Produkt bestand bei allen 5 Beispielen in der Hauptsache aus  
 X<sup>1</sup>NH<sub>2</sub> und X<sup>2</sup>NH<sub>2</sub> neben X<sup>3</sup>NH<sub>2</sub> und gegebenenfalls sekundären Aminan-  
 30 teilen (maximal 5 Gew.-%).



35



40



45



Tabelle zu Beispiel 11a bis e

Bei- spiel	Katalysator	Amin- zahl	Produktzusammensetzung [Gew.-%]			
			X <sup>1</sup> NH <sub>2</sub>	X <sup>2</sup> NH <sub>2</sub>	X <sup>3</sup> NH <sub>2</sub>	
5						
10	11a	5 g Ruthenium auf Kohle 5 gew.-%ig; wasser- feucht (50 Gew.-%)	52	75	10	10
	11b	2,5 g Rhodium auf Kohle 5 gew.-%ig; trocken	52	30	55	10
	11c	5 g Platin auf Kohle 5%ig; wasserfeucht (50 Gew.-%)	33	30	60	5
15	11d	5 g H 0-50: Palladium auf Kohle 5 gew.-%ig; wasserfeucht (50 Gew.-%)	50	50	40	10
	11e	5 g H 1-88: handelsüb- licher Mischkatalysator (Ni, Zr, Cu, Mo)	48	40	55	5
20						

## Beispiel 12

Das Reaktionsgemisch aus Beispiel 5 wurde mit 100 ml Tetrahydro-  
furan und 10 g Raney-Nickel in einen 300 ml Druckautoklav ge-  
füllt. Durch 2maliges Aufpressen von 20 bar Stickstoff und nach-  
folgendem Entspannen wurde der Gasraum von Sauerstoff befreit.  
Nach der Zugabe von 15 g Ammoniak wird auf 100°C erwärmt und Was-  
serstoff auf 100 bar aufgepreßt. Der Autoklav wird 10 Stunden bei  
100°C und 100 bar gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktions-  
gemisch filtriert und das Filtrat eingedampft. Es verblieben 24 g  
Rückstand mit einer Aminzahl von 32 mg KOH/g.

## Beispiel 13

In einen 300-ml-Druckautoklaven wurden 10 g Reaktionsprodukt aus  
Polyisobuten mit einem hohen Anteil an  $\beta$ -ständigen Doppelbindungen  
(Indopol® H100) und Stickstoffdioxid (gemäß 2 von (2)), 80 ml  
Tetrahydrofuran und 15 ml Methanol und 5 g Raney-Nickel einge-  
füllt. Durch zweimaliges Aufpressen von 20 bar Stickstoff und  
nachfolgendem Entspannen wurde der Gasraum von Sauerstoff be-  
freit. Nach der Zugabe von 15 g Ammoniak wurden 70 bar Wasser-  
stoff aufgepreßt und es wurde auf 200°C erhitzt. Wasserstoff wurde  
auf 200 bar nachgepreßt und der Autoklav 10 Stunden bei 200°C und  
200 bar gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde ab-

filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Man erhielt 8,2 g Rückstand mit einer Aminzahl von 56 mg KOH/g.

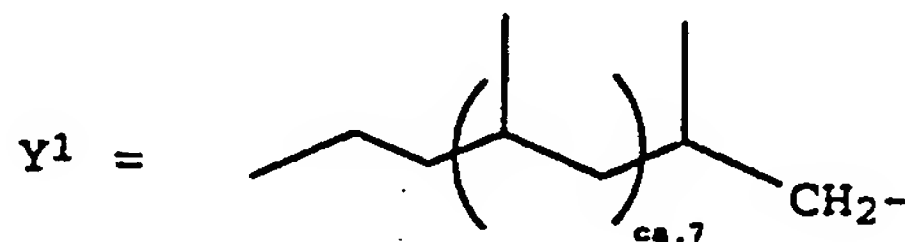
#### Beispiel 14

5

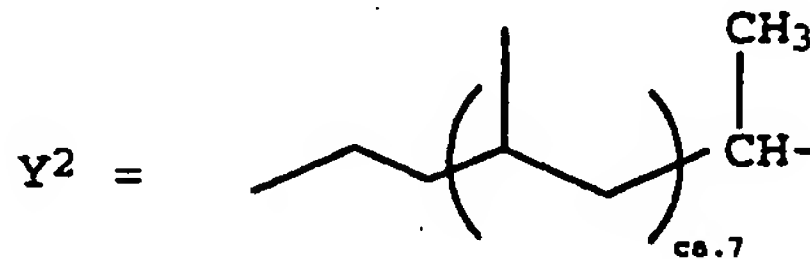
In einen 3,5-l-Druckautoklaven wurden 150 g Reaktionsprodukt aus Oligopropen (mittleres Molgewicht ca. 378, Br-Zahl 43, vinyliden-terminiert) und Stickstoffdioxid, 1000 ml Tetrahydrofuran und 38 g Raney-Nickel eingefüllt. Durch 2maliges Aufpressen von 20 bar  
10 Stickstoff und nachfolgendem Entspannen wurde der Gasraum von Sauerstoff befreit. Nach der Zugabe von 90 g Ammoniak wurden 100 bar Wasserstoff aufgepreßt und es wurde auf 200°C erhitzt. Wasserstoff wurde auf 200 bar nachgepreßt und der Autoklav 10 Stunden bei 200°C und 200 bar gerührt. Das abgekühlte Reaktionsge-  
15 misch wurde filtriert und das Filtrat eingedampft. Man erhielt 118 g Rückstand mit einer Aminzahl von 127,4 mg KOH/g, Stickstoffgehalt 3,8 Gew.-%.

Das Produkt bestand hauptsächlich aus  $Y^1NH_2$  und  $Y^2NH_2$ .

20



25



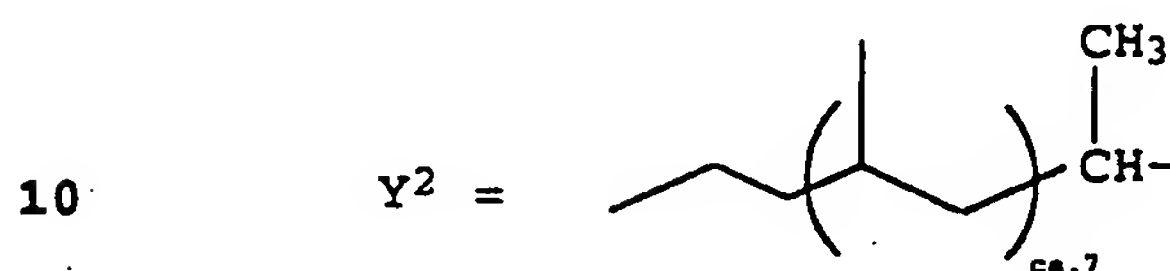
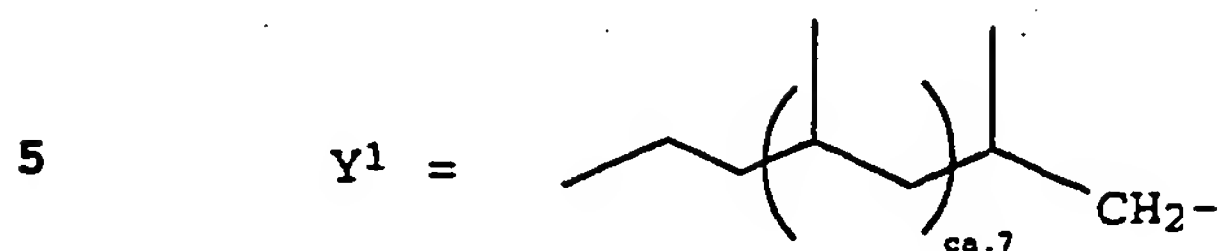
30

#### Beispiel 15

In eine 0,5-l-, mit Stickstoff gespülte Rührapparatur wurden 100  
35 ml trockenes Tetrahydrofuran und 8 g Lithiumaluminiumhydrid eingefüllt. Anschließend tropfte man eine Lösung, bestehend aus 25 g Reaktionsprodukt aus Oligopropen (mittleres Molgewicht ca. 378, Bromzahl 43, vinyliden-terminiert) und Stickstoffdioxid und 100 ml Tetrahydrofuran in dem Maße zu, daß sich die Temperatur im  
40 Kolben bei ca. 40°C hielt. Nach dem Zutropfen wurde 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid mit wenig Wasser vorsichtig hydrolysiert. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgur abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Man erhielt 18,2 g Rückstand mit  
45 einer Aminzahl von 84,4.

29

Das Produkt bestand hauptsächlich aus  $Y^1NH_2$  und  $Y^2-OH$ .

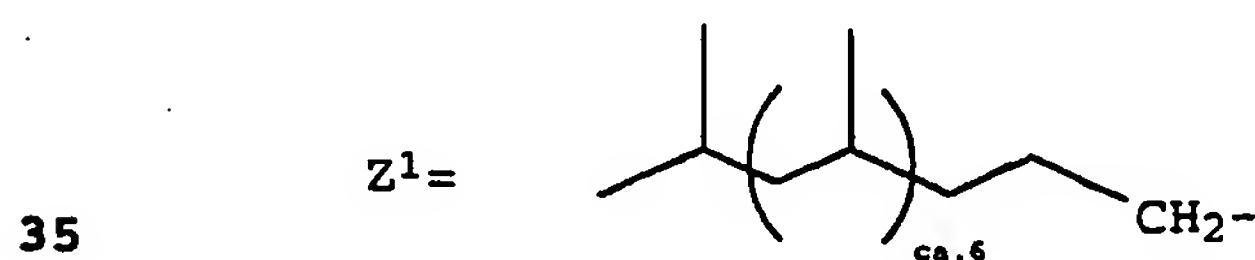


### Beispiel 16

15

In einen 300-ml-Druckautoklaven wurden 20 g Reaktionsprodukt aus Oligopropen (mittleres Molgewicht ca. 336, Bromzahl 47,5, zu ca. 90 % vinyl-terminiert) und Stickstoffdioxid (in Analogie zu Beispiel 1 von (2)), 100 ml Tetrahydrofuran und 5 g Raney-Nickel  
20 eingefüllt. Durch zweimaliges Aufpressen von 20 bar Stickstoff und nachfolgendem Entspannen wurde der Gasraum von Sauerstoff befreit. Nach der Zugabe von 20 g Ammoniak werden 50 bar Wasserstoff aufgepreßt und es wurde auf 200°C erhitzt. Wasserstoff wurde auf 200 bar nachgepreßt und der Autoklav 10 Stunden bei 200°C und  
25 200 bar gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde abfiltriert und im Vakuum abgedampft. Man erhielt 15,5 g Rückstand mit einer Aminzahl von 153 mg KOH/g und einem Stickstoffwert von 4,4 Gew.-%.

30 Das Produkt bestand in der Hauptsache aus  $Z^1NH_2$ .



### Beispiel 17

40 In eine 0,5-l-, mit Stickstoff gespülte Rührapparatur wurden 100 ml trockenes Tetrahydrofuran und 8 g Lithiumaluminiumhydrid eingefüllt. Anschließend tropfte man eine Lösung, bestehend aus 25 g Reaktionsprodukt aus Oligopropen (mittleres Molgewicht ca. 336, Bromzahl 47,5, zu ca. 90 % vinyl-terminiert) und Stickstoffdioxid  
45 (in Analogie zu Beispiel 1 aus (2)) und 100 ml Tetrahydrofuran in dem Maße zu, daß sich die Temperatur im Kolben bei 40°C hielt. Nach dem Zutropfen wurden 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt

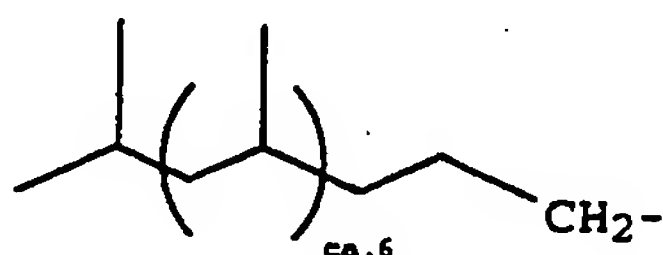
30

und anschließend der Reaktionsansatz mit wenig Wasser vorsichtig hydrolysiert. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgur abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Man erhielt 18 g Rückstand mit einer Aminzahl von 84,3.

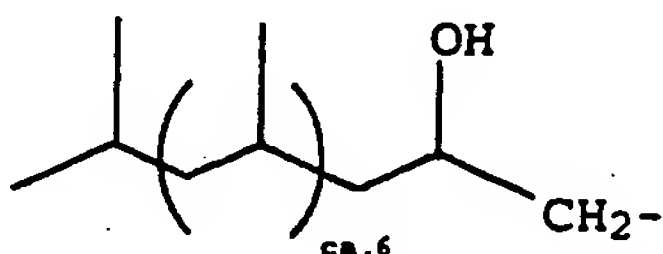
5

Das Produkt bestand hauptsächlich aus  $Z^1NH_2$  und  $Z^2NH_2$ .

10

 $Z^1=$ 

15

 $Z^2=$ 

Beispiel 17 dient lediglich zu Vergleichszwecken und veranschaulicht eine Ausführungsform von (2).

#### Anwendungsbeispiele

##### Keep-clean-test bei Einlaßventilen

25

Die Motorversuche wurden mit einem Mercedes-Benz M 102 E-Motor (nach CEC-F-05-T-92) durchgeführt:

Eingesetzter Kraftstoff: Euro-Super bleifrei

30

	Additiv		Einlaßventilablagerungen [mg]				
		Dosierung [ppm]	Ventil 1	Ventil 2	Ventil 3	Ventil 4	Durchschnitt
35	Produkt aus Beispiel 1	300	45	48	50	131	69
40	zum Vergleich: Dinitroalkan gemäß Bsp. 4 von (1)	400	187	31	166	145	132
45	ohne (Blindwert)	-	309	420	312	303	336

## 31

Die Ergebnisse zeigen deutlich die hervorragende ventilreinigende Wirkung der erfindungsgemäßen Additive, die schon bei relativ niedriger Dosierate zu Tage tritt.

5

10

15

20

25

30

35

40

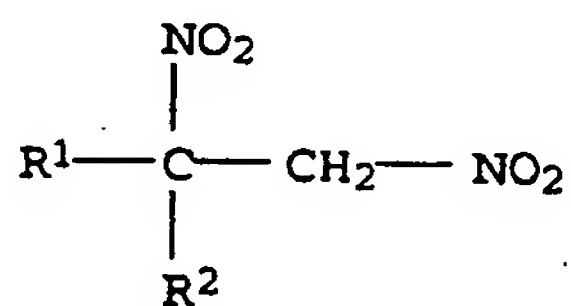
45



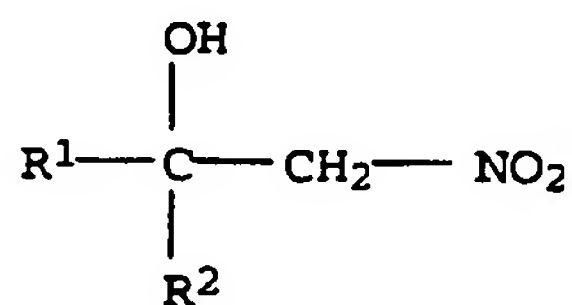
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von organischen Stickstoffverbindungen, welche nur eine stickstofffunktionelle Gruppierung und keine alkoholischen Hydroxylgruppen im Molekül tragen, aus Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten von Polymerisaten von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad  $P = 5$  bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukte direkt im Anschluß an ihre Bildung aus den Olefinpolymerisaten und den Stickoxiden hydriert.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Aminoalkanen, Alkyloximen, Alkylnitronen oder Mischungen hieraus als organische Stickstoffverbindungen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukte im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene umwandelt und diese danach hydriert, wobei resultierende Aminoalkane immer in Form von Mischungen von Verbindungen mit unterschiedlicher Anzahl von C-Atomen anfallen.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukte vor der Hydrierung in Verbindungen mit reaktiven Carbonylfunktionen überführt und diese mit Ammoniak oder primären Aminen zu Iminen umsetzt, wobei die resultierenden organischen Stickstoffverbindungen, herrührend von den eingesetzten primären Aminen, auch mehrere stickstofffunktionelle Gruppen und alkoholische Hydroxylgruppen im Molekül tragen können.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung als katalytische Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren, als Transferhydrierung mit reduzierend wirkenden organischen oder anorganischen Molekülverbindungen, als Reduktion mit unedlen Metallen oder als Reduktion mit salzartigen komplexen Hydriden oder salzartigen niedervalenten Schwefelverbindungen durchführt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in Gegenwart von Ammoniak oder primären, sekundären oder tertiären Aminen, Diaminen, Poly-

- 5 aminen, Alkanolaminen, Etheraminen, Polyetheraminen oder Polyetheralkanolaminen durchführt, wobei die resultierenden organischen Stickstoffverbindungen, herrührend von den eingesetzten Aminen und Aminderivaten, auch mehrere stickstofffunktionelle Gruppen und alkoholische Hydroxylgruppen im Molekül tragen können.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung unter neutralen oder basischen Reaktionsbedingungen durchführt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung bei Temperaturen von 20 bis 250°C durchführt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei als Nitrogruppen enthaltende Umsetzungsprodukte solche von Polymerisaten von Isobuten mit einem mittleren Polymerisationsgrad  $P = 5$  bis 100, bei denen bis zu 50 Gew.-% des Isobutens durch andere  $C_2$ - bis  $C_6$ -Olefine als Comonomere ersetzt sein können, mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff eingesetzt werden.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei als Nitrogruppen enthaltende Umsetzungsprodukte solche von Polymerisaten von  $C_2$ - bis  $C_6$ -Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad  $P = 5$  bis 100 und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, die in Form einer Mischung verschiedener Nitrogruppen enthaltender Alkane vorliegen und als Hauptkomponenten die Verbindung der allgemeinen Formel I und II



(I)



(II)

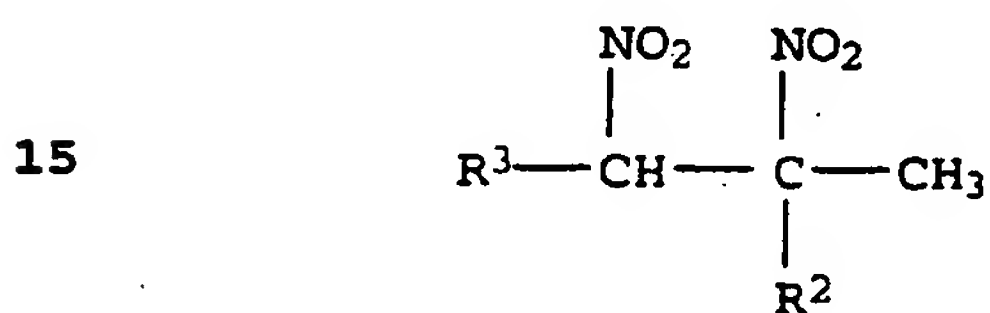
in denen

$R^1$  einen langkettigen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 600 C-Atomen bezeichnet und

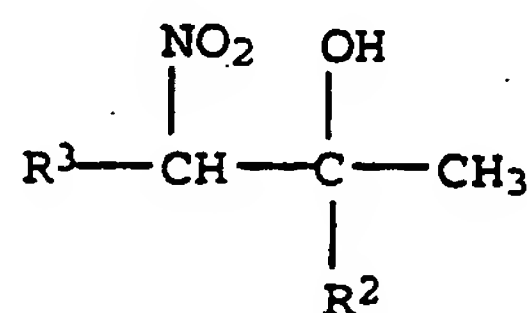
$R^2$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkyl steht,

enthalten, eingesetzt werden.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei als Nitrogruppen  
enthaltende Umsetzungsprodukte solche von Polymerisaten von  
C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefinen mit einem mittleren Polymerisationsgrad  
P = 5 bis 100 und einem hohen Anteil an β-ständigen und einem  
geringen Anteil an endständigen Doppelbindungen mit Stick-  
oxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, die in  
Form einer Mischung verschiedener Nitrogruppen enthaltender  
Alkane vorliegen und als Hauptkomponenten die Verbindungen  
der allgemeinen Formel III und IV



(III)



(IV)

in denen

R<sup>3</sup> einen langkettigen linearen oder verzweigten Alkylrest  
mit 8 bis 600 C-Atomen bezeichnet und

R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyl steht,

enthalten, eingesetzt werden.

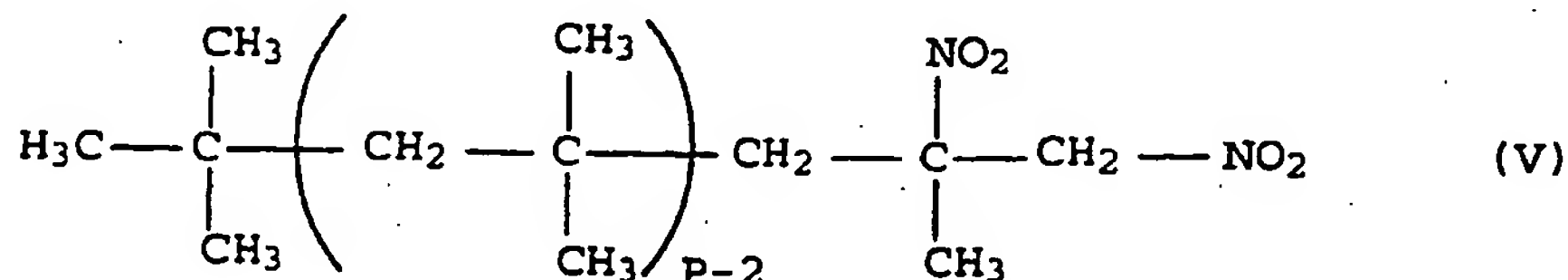
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei als Nitrogruppen  
enthaltende Umsetzungsprodukte solche von Polyisobutenen mit  
einem mittleren Polymerisationsgrad P = 10 bis 100 mit einem  
Anteil E = 60 bis 90 % an Doppelbindungen, die mit Malein-  
säureanhydrid umsetzbar sind, wobei E = 100 % dem rechne-  
risch-theoretischen Wert für den Fall entspräche, daß jedes  
Molekül des Polyisobutens eine derartige reaktive Doppelbin-  
dung hätte, mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden  
und Sauerstoff eingesetzt werden.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei als Nitrogruppen  
enthaltende Umsetzungsprodukte solche von Polyisobutenen mit  
einem mittleren Polymerisationsgrad P = 10 bis 100 mit einem  
Anteil E = 60 bis 90 % an Doppelbindungen, die mit Malein-  
säureanhydrid umsetzbar sind, wobei E = 100 % dem rechne-  
risch-theoretischen Wert für den Fall entspräche, daß jedes  
Molekül des Polyisobutens eine derartige reaktive Doppelbin-

35

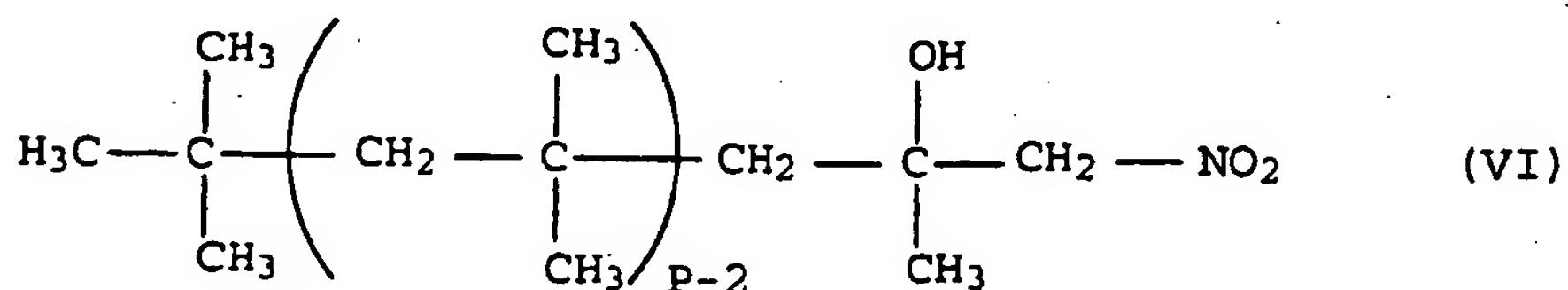
5 dung hätte, mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, die in Form einer Mischung verschiedener Nitrogruppen enthaltender Alkane vorliegen und als Hauptkomponenten die Verbindungen der allgemeinen Formel V bis VIII

5

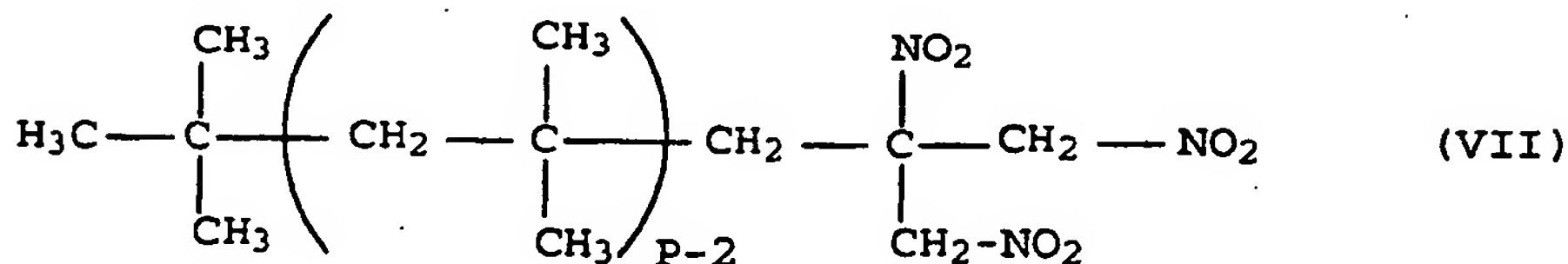


10

15

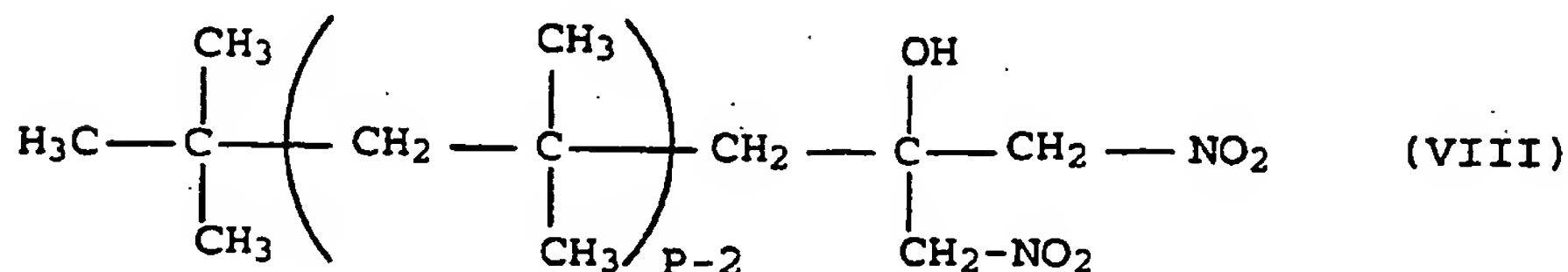


20



25

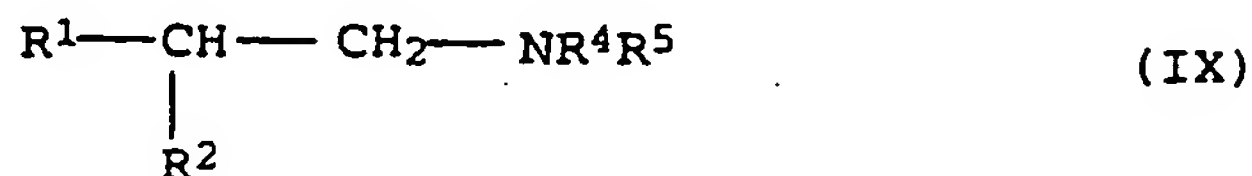
30



enthalten, eingesetzt werden.

35 14. Mischungen aus Aminoalkanen und gegebenenfalls Alkyloximen und Alkylnitronen mit den gleichen langkettigen Resten, welche als Hauptkomponenten die Verbindungen der allgemeinen Formel IX bis XI

40



45



in denen

- 5  
R<sup>1</sup> einen langkettigen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 600 C-Atomen bezeichnet,  
R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyl steht und  
10  
R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenyl, welches durch nicht benachbarte Sauerstoffatome oder durch NR<sup>2</sup>-Gruppen unterbrochen sein oder Hydroxylgruppen tragen kann, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>- bis C<sub>18</sub>-Aralkyl, gegebenenfalls substituiertes C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Aryl, Amin-, Diamin- oder Polyaminreste der Formel  $\text{-(A-NR}^7\text{)}_m\text{-R}^8$ , Alkanolaminreste der Formel  $\text{-A-OH}$ , Etheramin-, Oligo- und Polyetheraminreste der Formel  $\text{(A-O)}_m\text{-R}^7$  oder Oligo- und Polyetheralkanolaminreste der Formel  $\text{(A-O)}_m\text{-A-OH}$ , in denen A für C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub>- bis C<sub>18</sub>-Cycloalkylen oder Phenylen, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl und m für eine Zahl von 1 bis 8 stehen, wobei die beiden Reste R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> auch einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden können, bedeuten,  
25

enthalten.

15. Mischungen aus Alkyloximen und Alkylnitronen und gegebenenfalls Aminoalkanen mit den gleichen langkettigen Resten, welche als Hauptkomponenten die Verbindungen der allgemeinen Formel XII bis XIV  
30

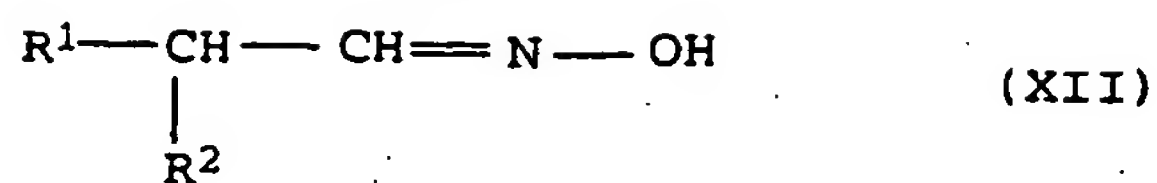
35

40

45



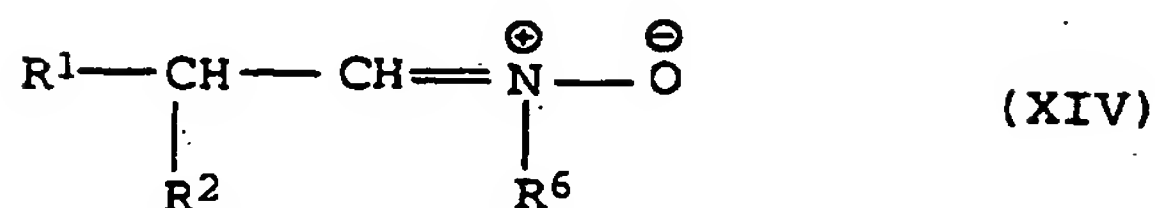
37



5



10



in denen

15

$\text{R}^1$  einen langkettigen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 600 C-Atomen bezeichnet,

20

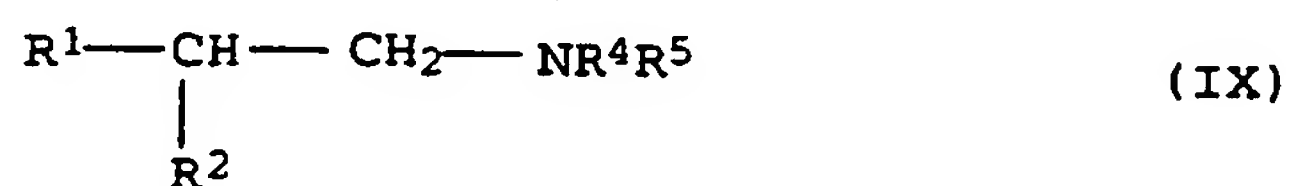
$\text{R}^2$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_3$ -Alkyl steht und

$\text{R}^6$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_3$ -Alkyl bedeutet,

enthalten.

25 16. Mischungen nach Anspruch 14 und 15, bei denen die drei angegebenen Hauptkomponenten jeweils im Gew.-Verhältnis von (1-98):(1-98):(1-98) stehen.

30 17. Verbindungen der allgemeinen Formel IX



35 in der die Variablen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  die in Anspruch 14 genannten Bedeutungen haben.

18. Verbindungen der allgemeinen Formel X

40



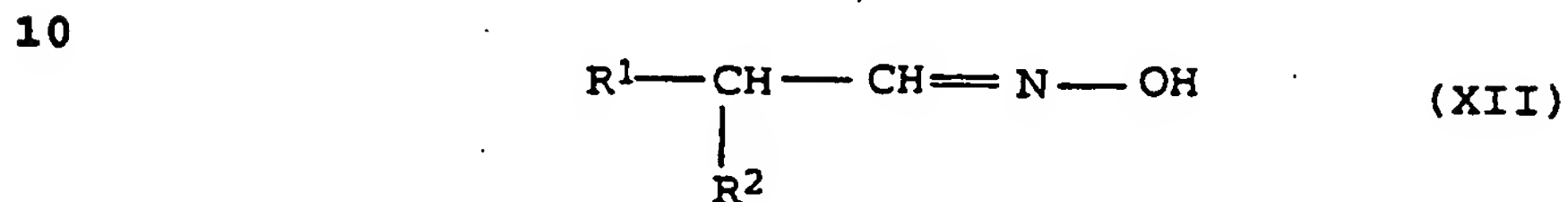
45 in der die Variablen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  die in Anspruch 14 genannten Bedeutungen haben.

19. Verbindungen der allgemeinen Formel XI



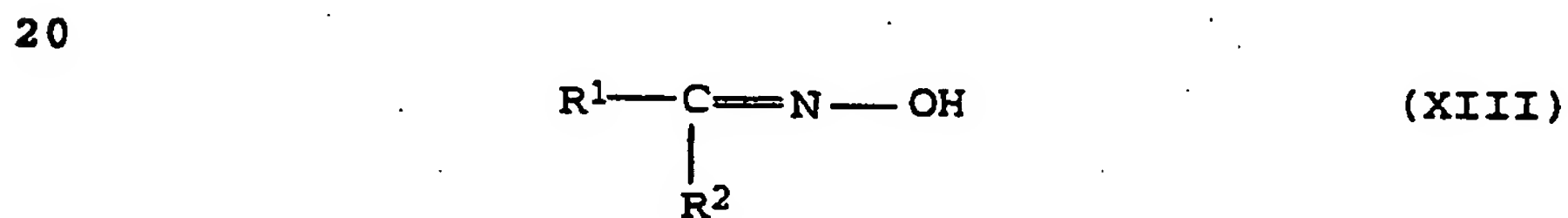
5 in der die Variablen  $R^1$ ,  $R^4$  und  $R^5$  die in Anspruch 14 genannten Bedeutungen haben.

20. Verbindungen der allgemeinen Formel XII



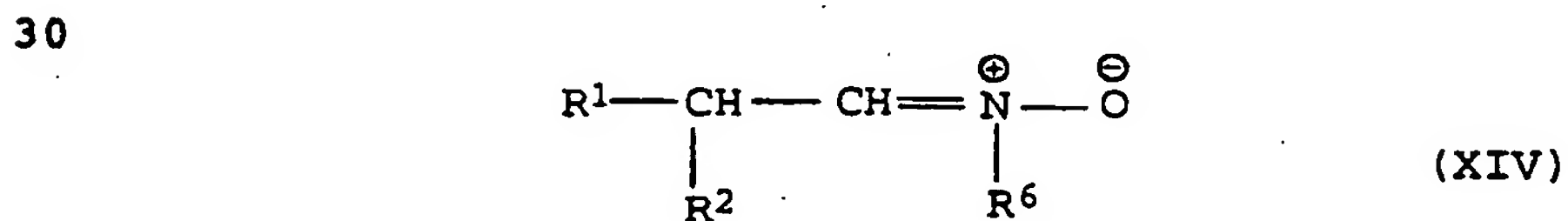
15 in der die Variablen  $R^1$  und  $R^2$  die in Anspruch 15 genannten Bedeutungen haben.

21. Verbindungen der allgemeinen Formel XIII



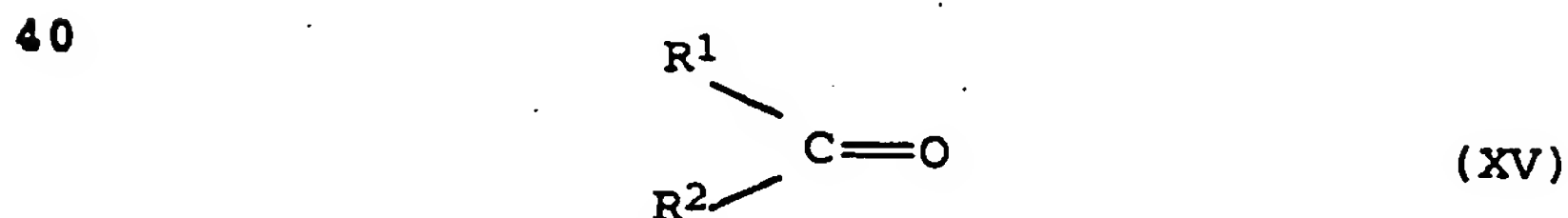
25 in der die Variablen  $R^1$  und  $R^2$  die in Anspruch 15 genannten Bedeutungen haben.

22. Verbindungen der allgemeinen Formel XIV



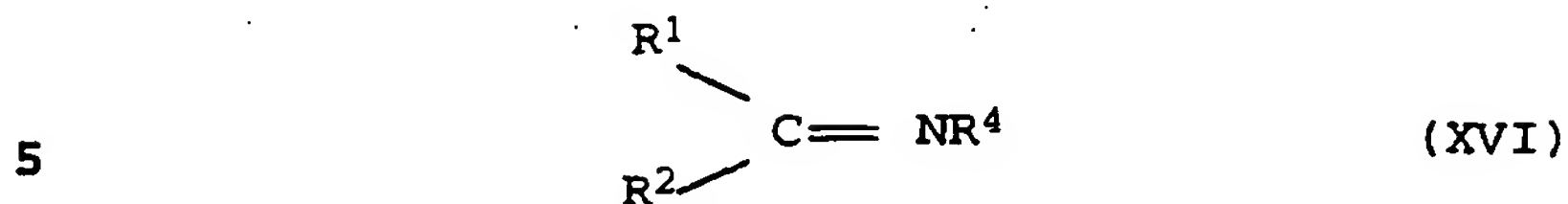
35 in der die Variablen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^6$  die in Anspruch 15 genannten Bedeutungen haben.

23. Verbindungen der allgemeinen Formel XV



45 in der die Variablen  $R^1$  und  $R^2$  die in Anspruch 14 oder 15 genannten Bedeutungen haben.

24. Verbindungen der allgemeinen Formel XVI

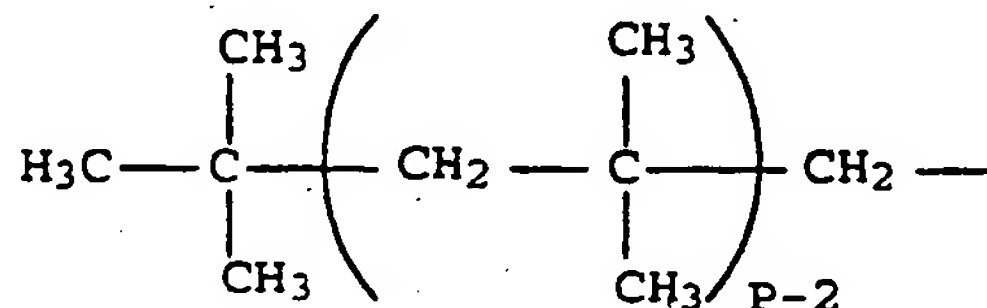


in der die Variablen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^4$  die in Anspruch 14 oder 15 genannten Bedeutungen haben.

10

25. Mischungen oder Verbindungen nach den Ansprüchen 14 bis 24, bei denen der Rest  $\text{R}^1$  die Bedeutung

15



20

hat, wobei der Polymerisationsgrad  $\text{P} = 10$  bis  $100$  beträgt, und die Reste  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^6$  für Methyl stehen.

26. Mischungen oder Verbindungen nach den Ansprüchen 14 bis 25, bei denen die Reste  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  beide Wasserstoff bedeuten.

25

27. Verwendung von Mischungen oder Verbindungen gemäß den Ansprüchen 14 bis 26 als Additive für Kraft- und Schmierstoffe.

28.

30

Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend wirksame Mengen der Mischungen oder Verbindungen gemäß den Ansprüchen 14 bis 26.

29. Schmierstoffe, enthaltend wirksame Mengen der Mischungen oder Verbindungen gemäß den Ansprüchen 14 bis 26.

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/02928

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6    C07C209/34    C07C249/10    C07C209/26    C07C211/03    C07C251/38 C07C291/02    C07C49/04    C07C251/08    C08F8/30    C10L1/22 C10L1/18    C10M133/52    C10M129/86    C10M149/12    C10M145/18					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6    C07C    C10L    C10M    C08F					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)					
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
X	FR,A,2 687 159 (BP CHEMICALS SNC) 13 August 1993 cited in the application  see page 3, line 29 - page 6, line 29; claims; examples				1,4-9, 17-19, 23,24, 27-29
X	--- EP,A,0 384 086 (BP CHIMIE SA) 29 August 1990 see page 2, column 1, line 1 - line 3; examples see column 2, line 45 - column 3, line 13				17-19, 23-29
X	--- EP,A,0 606 976 (BP CHEM INT LTD) 20 July 1994 see page 5, line 31 - line 52; examples 2,6 --- <div style="text-align: center;">-/-</div>				17-19, 23-29
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>					
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&amp;* document member of the same patent family</p> </div> </div>					
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center;">7 November 1996</div>			Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center;">19.11.1996</div>		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016			Authorized officer  <div style="text-align: center;">Seufert, G</div>		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/02928

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,1 172 818 (MONSANTO CO.) 3 December 1969 see page 1, line 11 - line 43; claim 1; examples	23-25, 27-29
X	DE,A,15 45 487 (CHEVRON RESEARCH CO) 2 July 1970 see page 1, line 1 - page 3, line 3; examples	17-19, 25-29
X	--- DATABASE CROSSFIRE beilstein Informationssysteme GmbH XP002017950 siehe BRN 1705039 & CENTRALBLATT, 1913, page 1376	17-19
X	--- DATABASE CROSSFIRE beilstein Informationssysteme GmbH XP002017951 siehe BRN 1765913 & J. CHEM. SOC, 1955, page 1547, 1551	17-19
X	--- DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH XP002017952 siehe BRN 1703829 & POL. J. CHEM., vol. 60, no. 4-6, 1986, pages 625-30,	20
X	--- DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH XP002017953 siehe BRN 1704164 & J. SCI., vol. 30, 1926, page 206	21
X	--- DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH XP002017954 siehe BRN 6321541 & HETEROCYCLES, vol. 36, no. 8, 1993, pages 1823-36, ---	22

-/--



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/02928

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH XP002017955 siehe BRN 1707131 &amp; HEL. CHIM. ACTA, vol. 11, 1928, page 694, 695</p> <p>---</p>	23
X	<p>DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH XP002017956 siehe BRN 1707800 &amp; J. CHEM. SOC., vol. 85, 1904, page 832</p> <p>---</p>	23
X	<p>DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH XP002017957 siehe BRN 1750951 &amp; C. R. HEBD. SEANCES ACAD. SCI., vol. 224, 1947, page 1116, 1117</p> <p>---</p>	24
P,X	<p>WO,A,96 03367 (BASF AG ;KROPP RUDOLF (DE); HICKMANN ECKHARD (DE); EBEL KLAUS (DE)) 8 February 1996</p> <p>see page 10, line 25 - page 11, line 30 see claims 10-19</p> <p>-----</p>	<p>1-4, 9-13, 17-19, 27-29</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 96/02928

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
**Claims 17-29 were not fully searched ./.**
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/EP 02928**

For reasons of economy a complete search was not carried out for all compounds as per claims 17-24. A limited search produced a large number of documents destructive of novelty, and so a full search report is not feasible. The documents cited against claims 17-24 represent but a random selection of documents prejudicial to novelty.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02928

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2687159	13-08-93	NONE	
EP-A-0384086	29-08-90	AU-B- 622286	02-04-92
		AU-A- 5028690	05-09-90
		CA-A- 2009557	10-08-90
		DE-D- 69003897	18-11-93
		DE-T- 69003897	10-02-94
		EP-A- 0411084	06-02-91
		ES-T- 2045907	16-01-94
		WO-A- 9009371	23-08-90
		HU-B- 208666	28-12-93
		JP-T- 3504505	03-10-91
		SG-A- 123693	25-02-94
		US-A- 5103061	07-04-92
EP-A-0606976	20-07-94	US-A- 5367032	22-11-94
GB-A-1172818	03-12-69	DE-A- 1645056	14-05-70
		FR-A- 1522252	05-08-68
		SE-B- 348186	28-08-72
DE-A-1545487	02-07-70	FR-A- 1489559	25-10-67
		FR-A- 1492000	04-12-67
		GB-A- 1083610	
		US-A- 3438757	15-04-69
WO-A-9603367	08-02-96	DE-A- 4425834	25-01-96
		AU-A- 3112995	22-02-96

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02928

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C209/34 C07C249/10 C07C209/26 C07C211/03 C07C251/38  
C07C291/02 C07C49/04 C07C251/08 C08F8/30 C10L1/22  
C10L1/18 C10M133/52 C10M129/86 C10M149/12 C10M145/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C C10L C10M C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,2 687 159 (BP CHEMICALS SNC) 13.August 1993 in der Anmeldung erwähnt  siehe Seite 3, Zeile 29 - Seite 6, Zeile 29; Ansprüche; Beispiele ---	1,4-9, 17-19, 23,24, 27-29
X	EP,A,0 384 086 (BP CHIMIE SA) 29.August 1990 siehe Seite 2, Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 3; Beispiele siehe Spalte 2, Zeile 45 - Spalte 3, Zeile 13 ---	17-19, 23-29
X	EP,A,0 606 976 (BP CHEM INT LTD) 20.Juli 1994 siehe Seite 5, Zeile 31 - Zeile 52; Beispiele 2,6 ---	17-19, 23-29
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7.November 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19.11.1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seufert, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02928

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB,A,1 172 818 (MONSANTO CO.) 3.Dezember 1969 siehe Seite 1, Zeile 11 - Zeile 43; Anspruch 1; Beispiele ---	23-25, 27-29
X	DE,A,15 45 487 (CHEVRON RESEARCH CO) 2.Juli 1970 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 3; Beispiele ---	17-19, 25-29
X	DATABASE CROSSFIRE beilstein Informationssysteme GmbH XP002017950 siehe BRN 1705039 & CENTRALBLATT, 1913, Seite 1376 ---	17-19
X	DATABASE CROSSFIRE beilstein Informationssysteme GmbH XP002017951 siehe BRN 1765913 & J. CHEM. SOC, 1955, Seite 1547, 1551 ---	17-19
X	DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH XP002017952 siehe BRN 1703829 & POL. J. CHEM., Bd. 60, Nr. 4-6, 1986, Seiten 625-30, ---	20
X	DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH XP002017953 siehe BRN 1704164 & J. SCI., Bd. 30, 1926, Seite 206 ---	21
X	DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH XP002017954 siehe BRN 6321541 & HETEROCYCLES, Bd. 36, Nr. 8, 1993, Seiten 1823-36, ---	22

-/--



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02928

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH XP002017955 siehe BRN 1707131 &amp; HEL. CHIM. ACTA, Bd. 11, 1928, Seite 694, 695</p> <p>---</p>	23
X	<p>DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH XP002017956 siehe BRN 1707800 &amp; J. CHEM. SOC., Bd. 85, 1904, Seite 832</p> <p>---</p>	23
X	<p>DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH XP002017957 siehe BRN 1750951 &amp; C. R. HEBD. SEANCES ACAD. SCI., Bd. 224, 1947, Seite 1116, 1117</p> <p>---</p>	24
P,X	<p>WO,A,96 03367 (BASF AG ;KROPP RUDOLF (DE); HICKMANN ECKHARD (DE); EBEL KLAUS (DE)) 8.Februar 1996</p> <p>siehe Seite 10, Zeile 25 - Seite 11, Zeile 30 siehe Ansprüche 10-19</p> <p>-----</p>	<p>1-4, 9-13, 17-19, 27-29</p>

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02928

**Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 1 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.  
weil Sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

Patentansprüche 17 - 29 wurden unvollständig recherchiert ./.

3. ☐ Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

**Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

☐ Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

**WEITERE ANGABEN****PCT/ISA/**

Aus ökonomischen Gründen konnte eine vollständige Recherche für alle Verbindungen gemäss Ansprüchen 17 - 24 nicht durchgeführt werden. Die grosse Anzahl neuheitszerstörender Dokumente, die durch eine eingeschränkte Suche erhalten wurden, ermöglichen auch keinen vollständigen Recherchenbericht. Die gegen die Ansprüche 17 - 24 angeführten Dokumente stellen lediglich eine willkürliche Auswahl an neuheitsschädlichen Dokumenten dar.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02928

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2687159	13-08-93	KEINE	
EP-A-0384086	29-08-90	AU-B- 622286	02-04-92
		AU-A- 5028690	05-09-90
		CA-A- 2009557	10-08-90
		DE-D- 69003897	18-11-93
		DE-T- 69003897	10-02-94
		EP-A- 0411084	06-02-91
		ES-T- 2045907	16-01-94
		WO-A- 9009371	23-08-90
		HU-B- 208666	28-12-93
		JP-T- 3504505	03-10-91
		SG-A- 123693	25-02-94
		US-A- 5103061	07-04-92
EP-A-0606976	20-07-94	US-A- 5367032	22-11-94
GB-A-1172818	03-12-69	DE-A- 1645056	14-05-70
		FR-A- 1522252	05-08-68
		SE-B- 348186	28-08-72
DE-A-1545487	02-07-70	FR-A- 1489559	25-10-67
		FR-A- 1492000	04-12-67
		GB-A- 1083610	
		US-A- 3438757	15-04-69
WO-A-9603367	08-02-96	DE-A- 4425834	25-01-96
		AU-A- 3112995	22-02-96

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**